Année 1961

No d' ordre : 127

Thèses

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre d' **INGENIEUR - DOCTEUR**

par

Jacques RICHARD

Ingénieur - Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès Sciences

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE D'UNE METHODE DE MESURE CONTINUE DE L'EFFET ISOTOPIQUE. RECHERCHE D'UN EFFET ISOTOPIQUE DANS LA REDUCTION DE L'OXYDE CUIVREUX PAR LE MELANGE ^{12}CO - ^{14}CO

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 1 Juillet 1961

devant la Commission d' Examen :

MM. M. PRETTRE, Président

S. J. TEICHNER
J. C. MERLIN } Membres du Jury

Année 1961

No d' ordre : 127

Thèses

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre d' **INGENIEUR - DOCTEUR**

par

Jacques RICHARD

Ingénieur - Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès Sciences

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE D'UNE METHODE DE MESURE CONTINUE DE L'EFFET ISOTOPIQUE. RECHERCHE D'UN EFFET ISOTOPIQUE DANS LA REDUCTION DE L'OXYDE CUIVREUX PAR LE MELANGE ^{12}CO - ^{14}CO

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 1 Juillet 1961

devant la Commission d' Examen :

MM. M. PRETTRE, Président

S. J. TEICHNER
J. C. MERLIN } Membres du Jury

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA.

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. BRACONNIER

Professeurs

MM.	LONGCHAMBON	Minéralogie
	DEJARDIN	Physique générale
	DOUIN	Botanique
	EYRAUD H.	Calcul Différentiel et Intégral
	COURTY	Chimie-Physique
	PRETTRE	Chimie Industrielle
	KUHNER	Microbiologie et Mycologie
	MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
	PARIS	Chimie Minérale
	AUMERAS	Chimie
	COLONGE	Chimie Organique
	FLANDRIN	Géologie Appliquée
	JANIN	Physique expérimentale
	BERNARD	Physique industrielle
	DUFAY J.	Astronomie
	NIGON	Zoologie expérimentale
	GAUTHIER H.	Géologie
	VIRET	Géologie
	WAUTIER	Zoologie
	CHOPIN	Chimie biologique
	CUEILLERON	Chimie
	BRACONNIER	Mathématiques
	EYRAUD Ch.	Chimie Physique appliquée
	JAFFARD	Méthodes Mathématiques de la Physique
	SARAZIN	Physique nucléaire
	BOIDIN	Botanique

Professeurs sans chaire

MM.	BOUTILLIER	Minéralogie
	MESNARD	Physique
	DREUX	Chimie organique
	GRANDMONTAGNE	Physique
	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
	TEICHNER	Chimie Industrielle
	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie M.P.C.
	PACHECO	Chimie Biologique
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie

Maîtres de Conférences

MM. DEPRAZ	Physique nucléaire
FERON	Mathématiques
PHILBERT	Physique nucléaire
BERSILLON	Physiologie végétale S.P.C.N.
DAVID L.	Géologie
GAUTHIER J.	Chimie
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
PERES	Physiologie
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
Mle MAITROT	Physique
CHANEL	Psychophysiologie
ASCH	Physique
DUFAY M.	Physique
GINET	Zoologie
MAURY	Mathématiques
MICHEL	Minéralogie
Mme ERICSON	Physique générale

Maîtres de Conférences adjoints

MM. PIERRON	Chimie
LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

A Monsieur M. PRETTRE

PROFESSEUR DE CHIMIE INDUSTRIELLE A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

DIRECTEUR DE L'INSTITUT DE RECHERCHES SUR LA CATALYSE

en hommage respectueux et reconnaissant.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550007_0035

A Monsieur S.J. TEICHNER

PROFESSEUR A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

MAITRE DE RECHERCHES AU C.N.R.S.

en témoignage de mon respect et de ma gratitude.

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué, de 1957 à 1961, dans les laboratoires de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à Monsieur le Professeur PRETTRE toute notre gratitude pour la bienveillante attention qu'il a apportée à nos recherches.

Notre reconnaissance va également à Monsieur le Professeur TEICHNER pour l'intérêt constant qu'il a manifesté tout au long de ce travail, nous guidant dans nos recherches et nous faisant bénéficier de sa précieuse expérience.

Nous remercions bien vivement, Messieurs les professeurs PRETTRE, TEICHNER et MERLIN, d'avoir accepté de faire partie de notre Jury.

Cette étude a pu être menée à bien, grâce à l'appui matériel du Commissariat à l'Energie Atomique. Nous remercions particulièrement Monsieur ROTH, Chef du Service des Isotopes Stables du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay et Monsieur DIRIAN, Chef de la Section Chimie du Service des Isotopes Stables, pour l'intérêt soutenu qu'ils ont porté à nos recherches.

Puissent enfin tous nos camarades de laboratoire, ainsi que tous les techniciens du Service de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon, trouver ici l'expression de notre sincère amitié.

INTRODUCTION

La thermodynamique chimique permet de déterminer , a priori, la possibilité ou l'impossibilité d'effectuer une réaction dans le domaine de température choisi, ainsi que de calculer le rendement théorique et toute variation énergétique. Mais dès qu'une réaction passe du stade laboratoire au stade industriel, le facteur temps devient primordial. C'est à la cinétique chimique que revient le rôle de définir alors la vitesse de la réaction et son rendement pratique, en fonction des différents paramètres qui la régissent: température, concentration, etc.. La recherche du mécanisme intime d'une réaction permet souvent de la décomposer en étapes élémentaires, chacune d'entre elles ayant une vitesse propre. C'est alors l'étape la plus lente qui détermine la vitesse globale du processus réactionnel.

La vitesse d'une réaction ne peut souvent être estimée de façon absolue du fait de l'indétermination de la surface d'énergie potentielle du système. Cependant, elle peut être estimée de façon relative par rapport à celle d'une réaction ayant même surface d'énergie potentielle. Il est ainsi possible dans le cas de réactions isotopiques de s'affranchir de la surface d'énergie potentielle car celle-ci ne varie pas par substitution isotopique. Le rapport des vitesses spécifiques, lié à l'effet isotopique, ne dépend plus alors que de la configuration du complexe activé et de ses paramètres: masse réduite, moments d'inertie, fréquences de vibrations.... Dans le cas d'un accord entre la valeur expérimentale d'un effet isotopique et celle calculée à partir d'une certaine configuration supposée du complexe, il en résulte une confirmation de la validité de l'hypothèse avancée et donc de la validité du mécanisme postulé. Ainsi l'étude des effets isotopiques se révèle comme l'un des outils les plus efficaces de la cinétique chimique.

D'autre part l'étude des effets isotopiques permet d'envisa-

ger un processus chimique de séparation des isotopes au cours d'une réaction. C'est là un des aspects et non le moindre de son intérêt.

Les premières études d'effets isotopiques ont porté sur les isotopes de l'hydrogène, seuls disponibles à l'époque. Puis le champ d'action de cette méthode s'est étendu à des éléments plus lourds, carbone, oxygène, soufre, dès que des quantités appréciables de ces isotopes purent être obtenues.

Les méthodes d'analyse des réactifs ou des produits de la réaction procédaient par différence de propriétés physiques tant qu'il s'agissait d'isotopes de l'hydrogène. Par la suite, avec les isotopes d'autres éléments, ces techniques se sont trouvées liées au développement du spectrographe de masse et des compteurs de radioactivité. Le spectrographe de masse présente sur les compteurs de radioactivité l'avantage d'une précision meilleure.

Les premiers travaux sur les effets isotopiques concernaient des systèmes homogènes comme en témoignent les nombreuses publications. Ce n'est que depuis une dizaine d'années seulement, que les réactions hétérogènes ont été prises en considération, aussi les résultats publiés sont encore en nombre très restreint.

Le présent travail a été entrepris dans le but de mettre en évidence un effet isotopique dans la réaction de réduction de l'oxyde cuivreux par les 2 formes isotopiques de l'oxyde de carbone ^{12}CO et ^{14}CO. La méthode d'analyse utilisée est la détermination, in situ, du taux de radioactivité du ^{14}CO, présent dans le réactif gazeux à l'état de traces.

Le chapitre I débute par un bref rappel de la théorie des vitesses absolues, puis il expose la méthode de calcul de l'expression du fractionnement isotopique de BIGELEISEN dans le cas d'une réaction homogène.

Le cas des réactions hétérogènes est examiné dans le chapitre II. Moyennant certaines hypothèses, l'expression de BIGELEISEN trouvée au chapitre I est encore applicable. La seule différence concerne les fréquences de vibrations du complexe activé. Ce chapitre nécessite le calcul, selon HILL, de la fonction de partition d'une molécule adsorbée.

Le chapitre III relie l'effet isotopique aux valeurs expérimentales accessibles : pression et taux de radioactivité. Ici aussi, les réactions homogènes et hétérogènes sont considérées séparément. L'expression finale trouvée est celle de BERNSTEIN.

Dans le chapitre IV, après quelques considérations générales sur les réactions hétérogènes, du point de vue cinétique et effet isotopique, le principe de la méthode est exposé.

Le chapitre V donne une description détaillée de l'appareillage utilisé.

La mise au point de la cellule de comptage, par scintillation, du ^{14}CO en phase gazeuse, fait l'objet du chapitre VI.

La préparation des réactifs gazeux et solide est décrite dans le chapitre VII. Une description détaillée d'un procédé d'analyse chimique du réactif solide y est aussi donnée.

Enfin, le chapitre VIII traite de l'étude expérimentale d'une mesure continue d'un effet isotopique dans la réduction de l'oxyde cuivreux par l'oxyde de carbone contenant le carbone 14. Un calcul de l'erreur théorique minimum, commise sur la valeur de l'effet isotopique dans les meilleures conditions expérimentales, y est donné. Les expériences décrites dans ce chapitre présentent un effet isotopique qui a été mis qualitativement en évidence.

Chapitre I

REACTIONS HOMOGENES

En 1947 BIGELEISEN et ses collaborateurs [1] entament des travaux qui les conduisent dans les années suivantes à formuler une méthode de calcul théorique d'un effet isotopique cinétique dans une réaction homogène. La base de cette méthode est la théorie des vitesses absolues de EYRING [2].

A- THEORIE DES VITESSES ABSOLUES

Cette théorie suppose l'existence d'un état de transition (ou complexe activé) au cours d'une réaction chimique. La décomposition de ce complexe activé fournit les produits de la réaction selon :

$$A + B + \ldots \rightleftharpoons (A\,B\,\ldots)^{\neq} \longrightarrow P + Q + \ldots$$

où A, B, ... P, Q, ... sont des constituants du système réactionnel.

D'après l'hypothèse de base, le complexe activé est toujours en équilibre thermique avec les espèces réagissantes. Son état énergétique est situé au sommet de la barrière d'énergie potentielle que doivent franchir les composés initiaux pour se transformer en composés finaux.

La barrière d'énergie potentielle est caractérisée par sa largeur δ qui est la distance le long de laquelle l'énergie potentielle du système peut être considérée comme constante et par sa hauteur ε_c .

L'énergie d'activation au zéro absolu ε_o est reliée à ε_c par la relation :

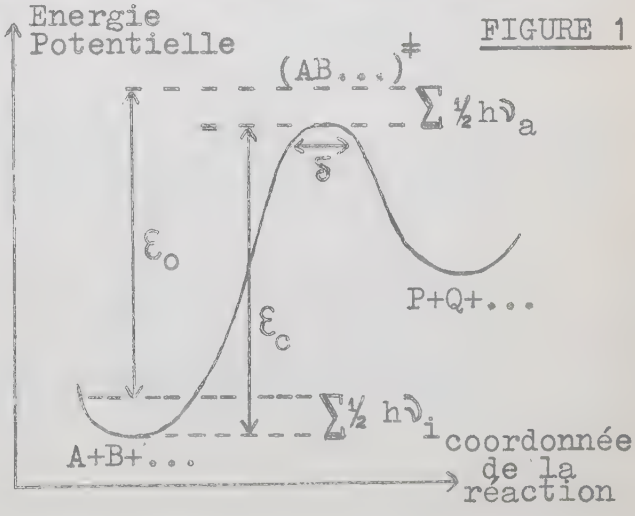


FIGURE 1

$$\mathcal{E}_c = \mathcal{E}_c + \sum \tfrac{1}{2} h\nu_a - \sum \tfrac{1}{2} h\nu_i$$

du fait que l'énergie au point zéro correspondant à un mode vibrationnel de fréquence ν est égale à $\tfrac{1}{2} h\nu$. Les indices a et i se rapportent respectivement à l'état activé et à l'état initial.

$\mathcal{E}_o$ est l'énergie minimum nécessaire à l'accomplissement de la réaction. Cependant la mécanique quantique permet à un système initial possédant une énergie potentielle légèrement inférieure à $\mathcal{E}_o$ de fournir les produits de la réaction par effet tunnel [3] . Cela conduit à introduire un facteur correctif dans l'expression de l'effet isotopique cinétique théorique.

La connaissance [1a] de la surface potentielle et les données spectrales permettent de déterminer toutes les fréquences de vibration d'une molécule normale, comme solutions des équations des mouvements atomiquesinternes de cette molécule. Dans le cas d'une molécule normale comprenant n atomes, il y a 3 n-x fréquences réelles de vibrations: x =5 pour une molécule linéaire et x = 6 pour une molécule non linéaire. Dans le cas d'un complexe activé, il y a 3 n -(x+1) fréquences réelles + 1 fréquence imaginaire pure.

Il est admis que le complexe activé possède toutes les propriétés d'une molécule normale. Ses vibrations atomiques sont stables dans toutes les directions sauf dans celle de la coordonnée de la réaction. Cette dernière vibration s'identifie avec celle de fréquence imaginaire. En effet, à la différence d'une molécule normale qui se trouve à un minimum vrai d'énergie, le complexe activé $(AB...)^{\neq}$ se trouve sur un col d'où son instabilité vis à vis du système initial et du système final.

Il est connu que toute vibration de liaison entre 2 éléments d'une molécule normale est caractérisée par une force de rappel F dépendant de l'élongation x de la liaison.

$$F = - C x = \mu \frac{d^2x}{dt^2}$$

où C est une constante de force positive,
μ est la masse réduite du vibrateur

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{\mu}}$$

est la fréquence réelle associée.

L'énergie potentielle V de cet oscillateur est représentée par une parabole tournée vers les potentiels croissants.

$$V = \frac{1}{2} C x^2$$

Selon WIGNER [3], l'énergie potentielle au sommet de la barrière suivant la coordonnée de la réaction peut être représentée par une parabole tournée vers les potentiels décroissants.

$$V = V_o + \frac{1}{2} a x^2$$

où a est une constante de force négative.

L'énergie[4] décroît dans le sens de la réaction. Comme a est négatif, la fréquence $\nu_L^{\ddagger}$ associée à cette vibration est une imaginaire pure

$$\nu_L^{\ddagger} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{a}{M}} \qquad (1)$$

où M est la masse réduite du complexe activé.

La valeur absolue de cette fréquence $|\nu_L^{\ddagger}|$ est petite [5a], du fait que a est petit, c'est-à-dire du fait que la surface d'énergie potentielle dans la zone de transition est assez plate, de telle sorte que :

$$|\nu_L^{\ddagger}| \ll \frac{k T}{h}$$

Mais, en ce qui concerne la vitesse de décomposition du complexe activé [5b], cette vibration particulière de fréquence imaginaire, qui tend à dissocier le complexe $(AB...)^{\ddagger}$ en P + Q, doit être envisagée plutôt comme une vibration classique. $\nu_L^{\ddagger}$ est alors considérée comme une fréquence réelle mais très faible. Puisque chaque vibration de fréquence $\nu_L^{\ddagger}$ tend à la dissociation du complexe activé, la vitesse v de décomposition de $(AB...)^{\ddagger}$ en P et Q sera

$$v = \nu_L^{\ddagger} \left[(AB...)^{\ddagger}\right] \qquad (2)$$

où $\left[(AB...)^{\ddagger}\right]$ est la concentration en $(AB...)^{\ddagger}$ obtenue à partir de la constante d'équilibre K'. Celle-ci

s'exprime en fonction des fonctions de partition complètes Q , rapportées à l'unité de volume, du complexe activé et des réactifs.

$$K' = \frac{Q_{(AB...)^{\neq}}}{Q_A \cdot Q_{B...}} = \frac{[(AB...)^{\neq}]}{[A]\ [B] \ ...} \qquad (3)$$

La fonction de partition complète d'une molécule est le produit de ses fonctions de partition nucléaire, électronique, vibrationnelle, rotationnelle, et translationnelle. Dans les calculs, les 2 premières sont omises. Des 3 contributions restantes, seule la dernière n'est pas quantifiée, ne peut être calculée à partir de données spectrales et dépend du volume gazeux.

$$Q = Q_v \cdot Q_r \cdot Q_t$$

Si $Q^{\neq}$ est la fonction de partition complète du complexe activé abstraction faite du facteur correspondant au degré de vibration qui conduit à la décomposition on a :

$$Q_{(AB...)^{\neq}} = Q^{\neq} \cdot \frac{1}{1-e^{-h\nu^{\neq}_L/kT}} \xrightarrow{|\nu^{\neq}_L| \ll \frac{kT}{h}} Q^{\neq} \cdot \frac{kT}{h\nu^{\neq}_L} \qquad (4)$$

(2)(3) et (4) conduisent à :

$$v = \nu^{\neq}_L \cdot [(AB...)^{\neq}] = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q^{\neq}}{Q_A Q_{B...}} \cdot [A]\ [B] \ \cdots = k\ [A]\ [B] \ ...$$

k étant la vitesse spécifique.

La supposition, que l'ordre partiel de la réaction par rapport à A est égal à l'unité, est justifiée ultérieurement (chapitre III).

Cependant, un système de molécules réactives possédant l'énergie ε_o capable de lui faire surmonter la barrière de potentiel peut être réfléchi. Un facteur χ , dit coefficient de transmission, tient compte du fait que le complexe activé au sommet de la barrière peut évoluer , soit vers les produits, soit vers les réactifs. Il traduit donc une certaine probabilité d'évolution.

$$k = \chi \cdot \frac{\ell_B T}{h} \cdot \frac{Q^{\neq}}{Q_A Q_B \ldots} = \chi \cdot \frac{\ell_B T}{h} \cdot K' \qquad (5)$$

Une application quantitative de cette formule est rendue difficile par le manque de connaissance de la surface d'énergie potentielle de la réaction, donc par l'incapacité de calculer $Q^{\neq}$ et χ. Mais si l'on ne peut calculer la valeur absolue de k, il est possible de déterminer quantitativement la valeur du rapport k_1/k_2 des vitesses spécifiques de 2 réactions chimiques caractérisées par des surfaces d'énergie potentielle identiques à un très haut degré d'approximation. C'est précisément le cas de 2 réactions isotopiques. En première approximation, on suppose, pour des températures pas trop basses et des isotopes autres que ceux de l'hydrogène :

$$\delta_1 \# \delta_2 \quad \text{et} \quad \chi_1 \# \chi_2$$

l'indice 1 se rapporte à l'isotope léger,
l'indice 2 se rapporte à l'isotope lourd.

Du fait de la grande similitude de ces surfaces, le calcul des rapports de fonctions de partition est alors simplifié.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{Q_1^{\neq}}{Q_2^{\neq}} \cdot \frac{Q_{A_2} Q_{B_2} \ldots}{Q_{A_1} Q_{B_1} \ldots} \qquad (6)$$

B- CALCUL DE L'EFFET ISOTOPIQUE

1- DEFINITIONS

Soient les 2 réactions isotopiques :

$$A_1 + B + \ldots \rightleftarrows (A_1 B \ldots)^{\neq} \longrightarrow P_1 + Q + \ldots$$

$$A_2 + B + \ldots \rightleftarrows (A_2 B \ldots)^{\neq} \longrightarrow P_2 + Q + \ldots$$

A_1, A_2, B,... P_1, P_2, Q,... sont des espèces moléculaires.
Supposons :

$A_1 = X_1 Y \ldots$

$A_2 = X_2 Y \ldots$ où X_1, X_2, Y, ... sont des atomes

On appelle facteur de fractionnement isotopique $F^{(2)}_{(1)}$ le rapport k_2/k_1. La vitesse de la réaction la plus légère est en général la plus rapide, aussi $F^{(2)}_{(1)}$ sera inférieur à l'unité.

L'effet isotopique $\varepsilon^{(2)}_{(1)}$ sera alors le défaut sur l'unité de $F^{(2)}_{(1)}$

$$F^{(2)}_{(1)} = 1 - \varepsilon^{(2)}_{(1)} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{Q_2^{\neq}}{Q_1^{\neq}} \cdot \frac{Q_{A_1}}{Q_{A_2}} \qquad (7)$$

$$F^{(1)}_{(2)} = \frac{1}{1 - \varepsilon^{(2)}_{(1)}} = \boxed{\frac{k_1}{k_2} = \frac{Q_1^{\neq}}{Q_2^{\neq}} \cdot \frac{Q_{A_2}}{Q_{A_1}}} \qquad (8)$$

Si $k_1/k_2 > 1$: l'effet isotopique est régulier
si $k_1/k_2 < 1$: l'effet isotopique est inverse

L'effet isotopique est primaire quand l'isotope envisagé se trouve précisément à l'un des 2 bouts de la liaison rompue dans le complexe activé Dans le cas contraire, l'effet isotopique est secondaire.

Dans l'équation (8) $F^{(1)}_{(2)}$ est le produit des rapports des fonctions de partition relatives à l'espèce moléculaire normale et au complexe activé. Chacun de ces rapports va être calculé séparément.

2- CALCUL DU RAPPORT DES FONCTIONS DE PARTITION DE 2 ESPECES MOLECULAIRES ISOTOPIQUES

a- Molécules normales : Q_{A_2}/Q_{A_1}

Les fonctions de partition sont alors complètes et tiennent compte notamment de tous les degrés de liberté de vibration. Soient les 2 espèces moléculaires isotopiques: $A_1 = X_1\ Y \ldots$, $A_2 = X_2\ Y \ldots$ et leurs équilibres de dissociation en atomes gazeux correspondants:

$$A_1 \rightleftarrows X_1 + Y + \ldots$$
$$A_2 \rightleftarrows X_2 + Y + \ldots$$

leurs constantes de dissociation sont

$$K_1 = \frac{Q_{X_1} \cdot Q_{Y\ldots}}{Q_{A_1}} \qquad \text{et } K_2 = \frac{Q_{X_2} \cdot Q_{Y\ldots}}{Q_{A_2}}$$

et

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{Q_{A_2}}{Q_{A_1}} \cdot \frac{Q_{X_1}\ Q_{Y\ldots}}{Q_{X_2}\ Q_{Y\ldots}} \qquad (9)$$

Alors que les fonctions de partition des espèces moléculaires X_1 Y... et X_2 Y... sont constituées par le produit de 3 fonctions de partition de vibration, de rotation et de translation, les atomes X_1, X_2, Y.... qui n'ont pas d'énergie de vibration, ni de rotation, voient leur fonction de partition se réduire à leur seul facteur de translation. Après simplification :

$$\frac{Q_{X_1}\ Q_{Y\ldots}}{Q_{X_2}\ Q_{Y\ldots}} = \left(\frac{m_{X_1}}{m_{X_2}}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{m_Y}{m_Y}\right)^{3/2} \ldots = \prod_{j=1}^{n} \left(\frac{m_{1_j}}{m_{2_j}}\right)^{3/2} \qquad (10)$$

où m_{1_j} et m_{2_j} désignent les masses du $j^{\text{ième}}$ atome dans les espèces moléculaires isotopiques 1 et 2, composée chacune de n atomes.

Après avoir admis que les espèces moléculaires se comportent comme des oscillateurs harmoniques, il faut choisir un niveau énergétique de référence, identique pour les 2 espèces isotopiques. A ce niveau, seront rapportées les énergies résiduelles de vibration des 2 molécules isotopiques. Un tel niveau est choisi au minimum de la courbe d'énergie potentielle puisque la surface d'énergie potentielle est la même pour les 2 isotopes. Ainsi dans le cas de la dissociation des molécules isotopiques A_1 et A_2, les énergies d'activation seront différentes:

$$\mathcal{E}_{o_1} \neq \mathcal{E}_{o_2} \quad \text{tandis que} \quad \mathcal{E}_{c_1} = \mathcal{E}_{c_2}$$

De plus, on a la relation :

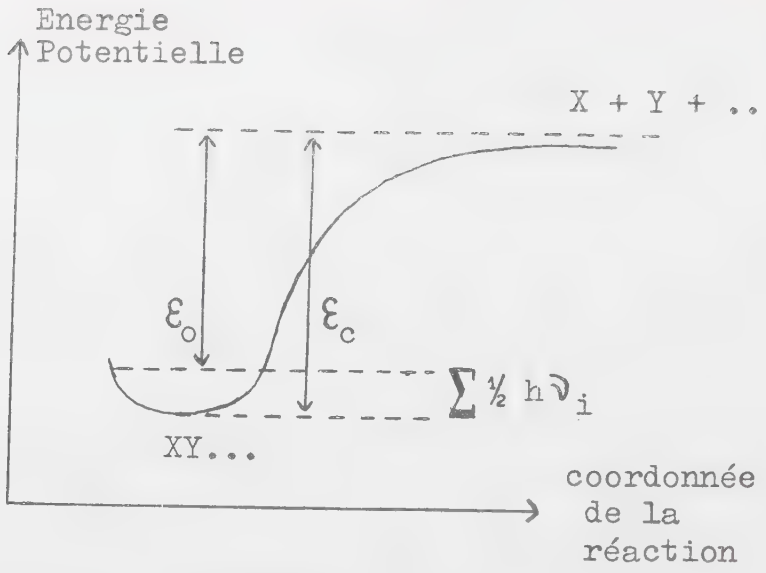


FIGURE 2

$$\varepsilon_c - \sum \tfrac{1}{2} h \nu_i = \varepsilon_o \qquad (11)$$

Tenant compte de (11), le rapport des fonctions de partition des espèces moléculaires A_1 et A_2 est alors:

$$\frac{Q_{A_2}}{Q_{A_1}} = \frac{Q'_{A_2}}{Q'_{A_1}} \cdot \frac{e^{\varepsilon_{o_2}/kT}}{e^{\varepsilon_{o_1}/kT}} = \frac{Q'_{A_2}}{Q'_{A_1}} \cdot \frac{e^{-\sum \frac{1}{2} h \nu_{1_i}/kT}}{e^{-\sum \frac{1}{2} h \nu_{2_i}/kT}} \qquad (12)$$

où

$$Q'_{A_2} = \frac{(2\pi M_1 kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{1}{S_2} \cdot \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_{A_2} I_{B_2} I_{C_2})^{\frac{1}{2}} (kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \prod_{i=1}^{3n-x} (1-e^{-u_{2i}})^{-1} \qquad (13)$$

translation — rotation — vibration

Q'_{A_1} est représenté par un terme analogue
M_1, M_2 sont les masses moléculaires des molécules A_1 et A_2
S_1, S_2 sont les facteurs de symétrie de ces molécules.

I_{A_1}, I_{B_1}, I_{C_1}, I_{A_2}, I_{B_2}, I_{C_2} sont leurs moments d'inertie principaux

n est le nombre total d'atomes dans la molécule (x = 6, si celle-ci est non linéaire et x = 5, si elle est linéaire)

$u_{1i} = \frac{hc\omega_{1i}}{kT}$ et $u_{2i} = \frac{hc\omega_{2i}}{kT}$, ω_{1i} et ω_{2i} sont les nombres d'ondes en cm^{-1} du mode vibratoire i dans les molécules 1 et 2.

Les équations (12) et (13) conduisent à :

$$\frac{Q_{A_2}}{Q_{A_1}} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2} \cdot \frac{S_1}{S_2} \cdot \left(\frac{I_{A_2} I_{B_2} I_{C_2}}{I_{A_1} I_{B_1} I_{C_1}}\right)^{1/2} \cdot \prod_{i=1}^{3n-x} \frac{e^{-u_{2i}/2}}{(1-e^{-u_{2i}})} \Big/ \frac{e^{-u_{1i}/2}}{(1-e^{-u_{1i}})} \qquad (14)$$

Le second terme de cette expression est multiplié par le facteur:

$$\prod_{i=1}^{3n-x} \frac{u_{1i}}{u_{2i}} \cdot \prod_{i=1}^{3n-x} \frac{u_{2i}}{u_{1i}} = 1$$

En tenant compte alors des équations (9) et (10) et du théorème de REDLICH et TELLER [6] qui traduit l'invariance par substitution isotopique de la quantité:

$$\frac{\prod u_i \cdot \prod m_j^3}{M^3 \cdot I_A I_B I_C}$$

c'est-à-dire :

$$\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{I_{A_2} I_{B_2} I_{C_2}}{I_{A_1} I_{B_1} I_{C_1}}\right) \cdot \prod_{j=1}^{n} \left(\frac{m_{1j}}{m_{2j}}\right)^{3/2} \prod_{i=1}^{3n-x} \frac{u_{1i}}{u_{2i}} = 1, \text{ on obtient:}$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{S_1}{S_2} \cdot \prod_{i=1}^{3n-x} \left[\frac{u_{2i}}{u_{1i}} \cdot \frac{e^{-u_{2i}/2}}{(1-e^{-u_{2i}})} \cdot \frac{(1-e^{-u_{1i}})}{e^{-u_{1i}/2}} \right] = f_A \qquad (15)$$

Le deuxième membre de cette équation sera désigné par une fonction f_A
Si ΔF_1° et ΔF_2° sont les énergies libres de formation de A_1 et A_2, on a :

$$(\Delta F_1^\circ - \Delta F_2^\circ)/RT = \text{Log}(K_1/K_2) = \text{Log } f_A$$

Ainsi f_A est une fonction de l'énergie libre standard de formation des 2 espèces moléculaires isotopiques et peut être exprimée au moyen d'une fonction d'énergie libre G(u) dont BIGELEISEN et MAYER ont dressé des tableaux de valeurs numériques.
En effet, posons $u_{2i} = u_i$

et $u_{1i} = u_i + \Delta u_i$

$$f_A = \frac{S_1}{S_2} \cdot \prod_{i=1}^{3n-x} \left[\frac{u_i}{u_i + \Delta u_i} \cdot e^{\Delta u_i/2} \cdot \frac{(1-e^{-(u_i+\Delta u_i)})}{(1-e^{-u_i})} \right] \qquad (16)$$

où $\Delta u_i > 0$

Mis à part, le cas des isotopes de l'hydrogène Δu_i est toujours très petit sauf aux basses températures et on obtient :

$$\text{Log}\left(\frac{S_2}{S_1} \cdot f_A\right) = \sum_{i=1}^{3n-x} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{u_i} + \frac{1}{e^{u_i}-1}\right) \cdot \Delta u_i \qquad (17)$$

ou

$$\text{Log}\left(\frac{S_2}{S_1} \cdot f_A\right) = \sum_{i=1}^{3n-x} G(u_i) \cdot \Delta u_i$$

avec

$$\boxed{G(u) = \frac{1}{2} - \frac{1}{u} + \frac{1}{e^u - 1}} \qquad (18)$$

fonction d'énergie libre de BIGELEISEN-MAYER. $G(u) \cdot \Delta u$ est petit et l'approximation

$x \simeq \text{Log}\,(1+x)$ peut être faite. Il vient alors

$$\frac{S_2}{S_1} \cdot f_A = 1 + \sum_{i=1}^{3n-x} G(u_i) \cdot \Delta u_i \qquad (19)$$

b- Molécules du complexe activé : $Q_2^{\neq} / Q_1^{\neq}$

Soit une expression identique à l'équation (9) mais se rapportant au complexe activé:

$$\frac{K_1^{\neq}}{K_2^{\neq}} = \frac{Q_2^{\neq}}{Q_1^{\neq}} \cdot \frac{Q_{X_1}\ Q_{Y\ldots}}{QX_2\ QY\ldots} \qquad (20)$$

où Q_{X_1}, Q_{X_2}, $Q_{Y\ldots}$ sont les fonctions de partition des différents atomes du complexe.

$\frac{K_1^{\neq}}{K_2^{\neq}}$ n'est pas le rapport des constantes de dissociation des 2 complexes activés puisque $Q_1^{\neq}$ et $Q_2^{\neq}$ sont les fonctions de partition de ces complexes, abstraction faite du facteur correspondant au degré de vibration le long de la coordonnée de la réaction.

De façon analogue à l'équation (10), on obtient:

$$\frac{K_1^{\neq}}{K_2^{\neq}} = \frac{Q_2^{\neq}}{Q_1^{\neq}} \cdot \prod_{j=1}^{n^{\neq}} \left(\frac{m_{1j}}{m_{2j}}\right)^{3/2} \qquad (21)$$

où $n^{\neq}$ est le nombre total d'atomes du complexe.

Le théorème de REDLICH et TELLER est applicable aux $3\,n^{\neq}-x$ vibrations, dont une de fréquence imaginaire, du complexe. Cependant les fonctions de partition du complexe ne concernent que les $3\,n^{\neq}-(x+1)$ vibrations réelles. Il vient alors:

$$\frac{K_1^{\ddagger}}{K_2^{\ddagger}} = \frac{S_1^{\ddagger}}{S_2^{\ddagger}} \cdot \prod_{i=1}^{3n^{\ddagger}-x} \frac{u_{2i}^{\ddagger}}{u_{1i}^{\ddagger}} \cdot \prod_{i=1}^{3n^{\ddagger}-(x+1)} e^{\Delta u_i} \cdot \frac{\left(1-e^{-(u_i+\Delta u_i)}\right)}{(1-e^{-u_i})} \qquad (22)$$

La vibration de caractère spécial correspondant à la décomposition du complexe est alors séparée :

$$u_L^{\ddagger} = \frac{h \nu_L^{\ddagger}}{k T}$$

Ainsi :

$$\frac{K_1^{\ddagger}}{K_2^{\ddagger}} = \frac{\nu_{2L}^{\ddagger}}{\nu_{1L}^{\ddagger}} \cdot \frac{S_1^{\ddagger}}{S_2^{\ddagger}} \cdot \prod_{i=1}^{3n^{\ddagger}-(x+1)} \left[\frac{u_i}{u_i+\Delta u_i} \cdot e^{\Delta u_i/2} \cdot \frac{\left(1-e^{-(u_i+\Delta u_i)}\right)}{(1-e^{-u_i})} \right] \qquad (23)$$

Donc:

$$\frac{K_1^{\ddagger}}{K_2^{\ddagger}} = \frac{\nu_{2L}^{\ddagger}}{\nu_{1L}^{\ddagger}} \cdot f_A^{\ddagger} \qquad (24)$$

où $f_A^{\ddagger}$ est une fonction identique à l'équation (16) mais étendue seulement à $3n^{\ddagger}-(x+1)$ modes vibrationnels au lieu de $3n^{\ddagger}-x$

3- EXPRESSION DE L'EFFET ISOTOPIQUE

En faisant le rapport des expressions (9) et (20), on obtient l'expression simplifiée :

$$\frac{K_1/K_2}{K_1^{\ddagger}/K_2^{\ddagger}} = \frac{Q_1^{\ddagger}}{Q_2^{\ddagger}} \cdot \frac{Q_{A_2}}{Q_{A_1}} \qquad (25)$$

En effet les fonctions de partition des atomes disparaissent, car il existe une correspondance stoechiométrique entre les atomes isotopiques des molécules normales réactives et ceux du complexe activé. Ainsi :

$$\prod_{j=1}^{n} \left(\frac{m_{1j}}{m_{2j}}\right)^{3/2} = \prod_{j=1}^{n^{\ddagger}} \left(\frac{m_{1j}}{m_{2j}}\right)^{3/2}$$

Les équations (8) (25) (24) et (15) permettent d'écrire

$$F^{(1)}_{(2)} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\nu^{\ddagger}_{1L}}{\nu^{\ddagger}_{2L}} \cdot \frac{f_A}{f_A^{\ddagger}} \qquad (26)$$

L'expression (19) de f_A et celle similaire de $f_A^{\ddagger}$ donnent

$$F^{(1)}_{(2)} = \frac{1}{1-\varepsilon^{(2)}_{(1)}} = \boxed{\frac{k_1}{k_2} = \frac{\nu^{\ddagger}_{1L}}{\nu^{\ddagger}_{2L}} \cdot \frac{S_1 S_2^{\ddagger}}{S_2 S_1^{\ddagger}} \cdot \left(1 + \sum_{i=1}^{3n-x} G(u_i).\Delta u_i - \sum_{i=1}^{3n^{\ddagger}-(x+1)} G(u_i).\Delta u_i\right)} \qquad (27)$$

EFFET TUNNEL [8]

Négligeable dans la plupart des réactions chimiques ordinaires, l'effet tunnel doit toujours être pris en considération dans le cas des isotopes de l'hydrogène. Il conduit alors à un effet isotopique.

Il est tenu compte de cet effet en multipliant l'expression(5) de la vitesse spécifique par le facteur correctif: $(1+\frac{1}{24}\left|u_L^{\ddagger}\right|^2)$, où $\left|u_L^{\ddagger}\right|$ est petit et est calculable à partir de l'équation (1). Ainsi dans l'expression du facteur de fonctionnement isotopique $F^{(1)}_{(2)}$ de BIGELEISEN, le second membre de l'équation (27) est alors multiplié par le facteur correctif:

$$1+\frac{1}{24}\Delta\left|u_L^{\ddagger}\right|^2 = 1 + \frac{1}{24}\left(\left|u_{L1}^{\ddagger}\right|^2 - \left|u_{L2}^{\ddagger}\right|^2\right)$$

DISCUSSION

Le facteur statistique $\frac{S_1}{S_2} \cdot \frac{S_2^{\ddagger}}{S_1^{\ddagger}}$, mis à part, l'expression(27) de $F^{(1)}_{(2)}$ peut être considérée comme le produit de 2 facteurs:

- l'un, indépendant de la température $\frac{\nu^{\ddagger}_{1L}}{\nu^{\ddagger}_{2L}}$
- l'autre, dépendant de la température $\left(1+\sum_{i=1}^{3n-x} G(u_i).\Delta u_i - \sum_{i=1}^{3n^{\ddagger}-(x+1)} G(u_i).\Delta u_i\right)$

En général, le fait qu'une réaction isotopique légère soit plus rapide que la réaction lourde correspondante: $k_1/k_2 > 1$ provient de ce que :

1° la fréquence de rupture de la liaison du complexe activé léger est supérieure à celle du complexe activé lourd: $\nu^{\ddagger}_{1L} / \nu^{\ddagger}_{2L} > 1$

2° les liaisons du complexe activé sont généralement beaucoup plus faibles que celles des molécules réagissantes.

$$\sum_{i=1}^{3n-x} G(u_i).\Delta u_i > \sum_{i=1}^{3n^{\ddagger}-(x+1)} G(u_i).\Delta u_i$$

L'effet isotopique inverse: $k_1/k_2 < 1$, se rencontre chaque fois que l'on a l'inégalité suivante:

$$\text{Log}\,\frac{\nu^{\ddagger}_{1L}}{\nu^{\ddagger}_{2L}} + \sum_{i=1}^{3n-x} G(u_i).\Delta u_i < \sum_{i=1}^{3n^{\ddagger}-(x+1)} G(u_i).\Delta u_i$$

4- CALCUL PRATIQUE

La connaissance des 3 facteurs : facteur statistique, facteur indépendant de la température et facteur dépendant de la température, permet l'application de l'expression de BIGELEISEN

a- Facteur statistique : $\frac{S_1}{S_2} \cdot \frac{S_2^{\ddagger}}{S_1^{\ddagger}}$

La valeur de chacun des facteurs de symétrie le composant est déterminée par la structure réelle ou supposée du composé moléculaire correspondant : molécule réagissante ou complexe activé. Par exemple:

$^{12}CO_2$ et $^{14}CO_2$: S = 2 ; ^{12}CO et ^{14}CO : S = 1

b- Facteur indépendant de la température $5c$: $\nu^{\ddagger}_{1L} / \nu^{\ddagger}_{2L}$

Ce facteur est équivalent au rapport

$$\left(\frac{m_2^*}{m_1^*}\right)^{1/2}$$

des masses effectives des complexes activés le long de la coordonnée de la réaction. Une distinction est faite entre les réactions à 2 centres et celles à 3 centres.

Réactions à 2 centres :

Lors de la décomposition ou de la formation du complexe activé, elles sont caractérisées par la rupture ou la formation d'une seule liaison. Dans les 2 cas, le rapport $\nu^{\neq}_{1L} / \nu^{\neq}_{2L}$ est identique.

D'après SLATER [9], qui a étudié théoriquement les vitesses des réactions monomoléculaires aux hautes pressions, ces masses effectives sont les masses réduites des 2 atomes a et b, entre lesquels il y a rupture ou formation de liaison, indépendamment de tous les autres atomes du complexe. On dit alors que le système est traité selon la coordonnée de SLATER

$$\frac{\nu^{\neq}_{1L}}{\nu^{\neq}_{2L}} = \left(\frac{m^*_2}{m^*_1}\right)^{1/2} = \left(\frac{1}{m_{a_1}} + \frac{1}{m_{b_1}}\right) \Big/ \left(\frac{1}{m_{a_2}} + \frac{1}{m_{b_2}}\right) \qquad (28)$$

Plus récemment, ces masses effectives ont été considérées de manière plus vraisemblable, comme les masses réduites des 2 fragments A et B entre lesquels il y a rupture ou formation de liaison [10].

$$\frac{\nu^{\neq}_{1L}}{\nu^{\neq}_{2L}} = \left(\frac{m^*_2}{m^*_1}\right)^{1/2} = \left(\frac{1}{M_{A_1}} + \frac{1}{M_{B_1}}\right) \Big/ \left(\frac{1}{M_{A_2}} + \frac{1}{M_{B_2}}\right) \qquad (29)$$

Réactions à 3 centres [11] :

Lors de la décomposition ou de la formation du complexe activé, il peut y avoir à la fois une rupture et une formation de liaison. Par exemple:

$$A\,B + C \rightleftharpoons (ABC)^{\neq} \longrightarrow A + BC$$

Le rapport des masses effectives des complexes activés est alors une fonction compliquée des masses des atomes directement intéressés par la rupture et la formation des liaisons (coordonnée de SLATER).

c- Facteur dépendant de la température[5d] :

$$\left(1+\sum_{i=1}^{3n-x} G(u_i).\Delta u_i - \sum_{i=1}^{3n^{\ddagger}-(x-1)} G(u_i).\Delta u_i\right)$$

Pour quelques réactions très simples, le calcul de ce facteur est possible. Les fréquences des vibrations sont alors calculées d'après les surfaces d'énergie potentielle de ces réactions. Cependant, dans le cas de réactions plus complexes, les fréquences des réactifs isotopiques sont peu connues et celles des complexes activés le sont encore moins, du fait de la connaissance très imparfaite des surfaces d'énergie potentielle correspondantes. Aussi, afin de pouvoir appliquer, à la réaction, un calcul théorique, il convient de supposer, comme l'a proposé BIGELEISEN [12-13], que seule doit être prise en considération dans la molécule normale réactive, la fréquence de vibration ν_{fg} de la liaison qui doit se rompre et qui s'annule dans le complexe activé. Il est en effet admis que toutes les fréquences des autres vibrations restent inchangées et sont sans effet isotopique. Ces fréquences s'annulent alors mutuellement dans le facteur dépendant de la température, que ce soit entre les réactifs et le complexe activé ou encore entre les 2 espèces isotopiques (réactives ou activées).

Ce modèle de calcul a l'avantage d'être très simple. Cependant il n'est pas applicable à toutes les réactions, en particulier à celles, dans lesquelles la rupture de liaison du complexe activé, s'accompagne d'un renforcement des autres liaisons.

Dans un modèle plus perfectionné [5e], le calcul tient compte en plus de la fréquence de vibration de valence ν_{fg} de la liaison qui doit se rompre, des fréquences de vibration de déformation de cette même liaison.

Si la fréquence d'un mode vibratoire, n'est connue que pour un seul réactif isotopique, la fréquence du même mode vibratoire de l'autre réactif pourra en être déduite, en assimilant le réactif à une molécule diatomique formée d'atomes ou de fragments moléculaires situés à chaque bout de la liaison correspondante [5f].

Dans le cas de molécules relativement simples : diatomiques XY, XY_i [14] ou triatomiques, linéaires ou non, symétriques XY_2, X_iY_2 [15a] ou dissymétriques XY_2, XYY_i [15b], les fréquences de vibration des molécules isotopiques peuvent être déduites de celles normalement connues. Pour des molécules plus compliquées, le théorème de REDLICH et TELLER est d'une application utile.

La connaissance des fréquences de vibration des molécules isotopiques est l'un des problèmes majeurs à l'heure actuelle. BIGELEISEN [16] a énoncé récemment quelques règles permettant de le résoudre partiellement. Ces règles reposent sur une autre règle dite de somme des fréquences de vibrations due à DECIUS et WILSON[17]. Ces auteurs ont montré que la différence entre la somme des carrés des fréquences de molécules isotopiques dépend exclusivement des masses des atomes isotopiques.

$$4\pi^2 \sum_{i=1}^{3n-6} \left(\nu_{1i}^2 - \nu_{2i}^2\right) = \sum_{j=1}^{3n} \left(\frac{1}{m_{1j}} - \frac{1}{m_{2j}}\right) a_{jj}$$

où a_{jj} est une constante de force et m_j la masse du $j^{ième}$ atome

Cette dernière relation permet à BIGELEISEN [1b] de modifier son expression de l'effet isotopique en s'affranchissant des fréquences de vibration.

Chapitre II

REACTIONS HETEROGENES

Seules ont été prises en considération jusqu'à présent les réactions homogènes. L'application, à de telles réactions, de la théorie des vitesses absolues, a permis d'aboutir par l'intermédiaire des fonctions de partition, à la formule de fractionnement isotopique de BIGELEISEN. Si,dans un système hétérogène, les sites d'adsorption de la phase solide sont considérés comme des individualités réactives normales, il est alors possible de l'assimiler à un système homogène auquel peut être appliqué la théorie des vitesses absolues. Une différence subsiste, cependant, dans l'évaluation des fonctions de partition des différentes espèces moléculaires. En particulier, les espèces adsorbées sur la surface ne peuvent plus être considérées comme normales, du fait de la disparition d'un ou de plusieurs de leurs degrés de liberté.

A- THEORIE DES VITESSES ABSOLUES[18]

La vitesse d'une réaction est contrôlée par la vitesse de décomposition du complexe activé de l'étape la plus lente du processus. Tout comme dans les réactions homogènes, il existe un équilibre entre le complexe activé et les réactifs c'est-à-dire entre les molécules gazeuses et les sites d'adsorption.

Soit une réaction hétérogène entre un ou plusieurs constituants gazeux A_1,... et un site d'adsorption convenable S à la surface d'un solide :

$$A_1 + \ldots + S \rightleftharpoons (A_1 \ldots S)^{\neq} \longrightarrow \text{produits de la réaction}$$

$(A_1 \ldots S)^{\neq}$ est le complexe activé de l'étape la plus lente. La supposition que l'ordre partiel de la réaction par rapport à A_1 est égal à l'unité reste valable (chapitre III).

La vitesse spécifique k_1 de la réaction est représentée par une expression semblable à celle d'une réaction homogène (5)

$$k_1 = \chi_1 \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q_1^{\ddagger}}{Q_{A1} \ldots Q_S} \qquad (30)$$

Q_{A_1} est la fonction de partition complète de la molécule gazeuse A_1, rapportée à l'unité de volume.

$Q_1^{\ddagger}$ est la fonction de partition complète du complexe activé, abstraction faite du facteur vibrationnel qui conduit à la décomposition. Elle est rapportée à l'unité de surface.

Q_S est la fonction de partition complète des sites considérés comme individualités réactives et est également rapportée à l'unité de surface.

Si, dans la réaction hétérogène, une espèce isotopique A_2 est substituée à A_1, l'expression de la nouvelle vitesse spécifique est:

$$k_2 = \chi_2 \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q_2^{\ddagger}}{Q_{A_2} \ldots Q_S} \qquad (31)$$

l'hypothèse que $\chi_1 \# \chi_2$ reste valable. L'expression des vitesses relatives trouvée est alors semblable à celle d'une réaction homogène (7)

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{Q_2^{\ddagger}}{Q_1^{\ddagger}} \cdot \frac{Q_{A_1}}{Q_{A_2}} \qquad (32)$$

B- RAPPORT DES FONCTIONS DE PARTITION DE DEUX MOLECULES ISOTOPIQUES ADSORBEES

Dans l'équation (32) interviennent des espèces gazeuses A_1, A_2 et des espèces adsorbées: complexes activés $(A_1 \ldots S)^{\ddagger}$, $(A_2 \ldots S)^{\ddagger}$. L'évaluation du rapport des fonctions de partition des espèces gazeuses a déjà été faite dans le cas de réactions homogènes. Celles des espèces adsorbées nécessite la connaissance de la fonction de partition d'une molécule adsorbée. Ici encore, les fonctions de partition nucléaire et électronique sont omises.

1- DEGRES DE LIBERTE D'UNE MOLECULE ADSORBEE [19-20]

Lors de l'adsorption sur une surface d'une molécule non linéaire composée de n atomes, les 3n-6 degrés de vibration sont légèrement perturbés par la surface, mais restent des mouvements vibrationnels, supposés suffisamment harmoniques. HILL[20] admet que les fonctions de partition correspondantes demeurent identiques à celles de la molécule gazeuse. Ceci ne peut être qu'une approximation ainsi que l'ont montré EISCHENS [21] et ses collaborateurs, dans leurs travaux sur les spectres infrarouges de gaz chimisorbés. En effet la fréquence de vibration d'une molécule adsorbée est différente et légèrement inférieure à celle de la même molécule gazeuse. Cependant la variation de cette fréquence avec la position de la molécule sur la surface est négligée. Les 3 mouvements de rotation sont modifiés plus sensiblement par la barrière de potentiel de la surface d'adsorption. Enfin les 3 mouvements de translation se transforment, dans le cas d'une adsorption non localisée, en un mouvement de vibration externe perpendiculaire à la surface plus deux mouvements de translation parallèle à la surface. Dans le cas d'une adsorption localisée, ces deux derniers deviennent eux-mêmes des mouvements de vibration tangentielle à la surface. De plus, HILL, admet une indépendance complète entre les mouvements vibrationnels internes et les mouvements rotationnels. Ainsi, il est possible de calculer séparément les fonctions de partition correspondantes.

L'adsorption d'une molécule gazeuse se traduit donc par une modification importante des termes de translation et de rotation de sa fonction de partition. Ces termes sont calculables selon la méthode de HILL.

2- FONCTION DE PARTITION DE TRANSLATION ET DE ROTATION D'UNE MOLECULE ADSORBEE : Q'

a- Définition du potentiel U

HILL [20] assimile la molécule à un rotateur rigide se déplaçant près de la surface d'adsorption dans un champ variable de forces correspondant à un potentiel U. Ce potentiel dépend de la position de la

molécule sur la surface. Les minima de U caractérisent les sites d'adsorption. Ces sites sont séparés par des barrières du potentiel, qui entravent le déplacement sur la surface des molécules adsorbées. Le caractère d'adsorption localisée ou non, dépend de la seule valeur relative de la hauteur des barrières de l'énergie potentielle (maximum de U) et de l'énergie de translation de la molécule.

Comme la supposition essentielle du calcul de Q' est celle de l'identité de la fonction U pour deux espèces isotopiques, cette fonction peut rester sous une forme générale sans être définie davantage. Cette généralité tient compte en particulier de l'état de la surface (homogénéité ou hétérogénéité).

b- Calcul de la fonction de partition Q'

Le calcul de la fonction de partition de translation et de rotation a été effectué par HILL, dans le cas d'une molécule diatomique linéaire et pour une fonction U définie. SENEGACNICK [22] en a repris le principe dans le cas d'une molécule quelconque et d'une fonction générale de potentiel U. Du fait de sa complexité, la méthode de calcul ne peut être que classique et non quantique.

Dans un système cartésien d'axes de coordonnées OX, OY, OZ, dont le plan z = 0 représente la surface d'adsorption, la molécule, assimilée à un rotateur rigide, de masse M et de moments d'inertie principaux A,B,C, est repérée par les coordonnées x,y,z, de son centre de gravité. Son orientation dans l'espace est rapportée à ses angles d'Euler θ, Φ, Ψ, associés à ses 3 axes principaux.

L'énergie totale externe de la molécule est la somme de son énergie cinétique de translation et de rotation, et de son énergie potentielle. Elle est exprimée sous sa forme hamiltonienne H en fonction des quantités de mouvement P_x, P_y, P_z, P_θ, P_Φ, P_Ψ, et des coordonnées x,y,z,θ,Φ,Ψ, de la molécule [17].

$$H = \frac{P_x^2}{M} + \frac{P_y^2}{M} + \frac{P_z^2}{M} + \frac{\sin^2\Psi}{2A}\left[P_\theta - \frac{\cos\Psi}{\sin\theta\,\sin\Psi}\,(P_\Phi - P_\Psi\cos\theta)\right]^2 + \ldots$$

$$\ldots + \frac{\cos^2\Psi}{2B}\left[P_\theta + \frac{\sin\Psi}{\sin\theta\,\cos\Psi}\,(P_\Phi - P_\Psi\cos\theta)\right]^2 + \frac{P_\Psi^2}{2C} + U(x,y,z,\theta,\Phi,\Psi) \quad (33)$$

La fonction de partition Q', s'étendant à six degrés de liberté de translation, rotation, et vibration externe, est calculable de façon classique en intégrant l'expression (34) dans l'hyperespace [20].

$$Q' = \frac{1}{h^6 S} \iint \cdots \int e^{-H/\beta T} \, dP_x \, dP_y \, dP_z \, dP_\theta \, dP_\Phi \, dP_\Psi \, dx \, dy \, dz \, d\theta \, d\Phi \, d\Psi \qquad (34)$$

Par définition, une molécule est adsorbée à la surface, si la condition suivante est remplie :

$$U(x,y,z,\theta,\Phi,\Psi) + \frac{P_z^2}{2M} \leq 0 \qquad (35)$$

ce qui suppose $U \leq 0$ et qui fixe les limites d'intégration de P_z

$$-(-2\,M\,U)^{1/2} \leq P_z \leq +(-2\,MU)^{1/2} \qquad (36)$$

d'autre part:

$$-\infty < P_x, P_y, P_\theta, P_\Phi, P_\Psi < +\infty$$

L'intégration, effectuée successivement par rapport à P_x, P_y, P_θ, P_Φ, P_Ψ , puis par rapport à P_z conduit à l'expression suivante de Q' :

$$Q' = \frac{1}{h^6 S} (2\pi M \beta T)^{3/2} (2\pi \beta T)^{3/2} (ABC) \cdot \iint_{U \leq 0} \cdots \int \left[\operatorname{erf}(-U/\beta T)^{1/2} \cdot e^{(-U/\beta T)} \right] \cdot \cdot \cdot \sin\theta \, dx \, dy \, dz \, d\theta \, d\Phi \, d\Psi \qquad (37)$$

c- <u>Fonction de partition complète</u> Q

Il convient alors de multiplier l'expression précédente (37) par le facteur relatif au mouvement vibrationnel interne. Ainsi :

$$Q = Q' \prod_{i=1}^{3n-x} \left[e^{-u_i/2} \Big/ \left(1 - e^{-u_i}\right) \right] \qquad (38)$$

$u_i = \frac{hc\,\omega_i}{\beta T}$ où ω_i est la fréquence fondamentale en cm^{-1} du $i^{ème}$ mode

vibratoire de la molécule adsorbée.

d- Rapport des fonctions de partition complètes de deux molécules isotopiques adsorbées

Du fait de l'identité de la fonction U pour les 2 molécules isotopiques, le rapport de leurs fonctions de partition complètes se simplifie et donne :

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2} \cdot \frac{S_1}{S_2} \cdot \left(\frac{A_2B_2C_2}{A_1B_1C_1}\right)^{1/2} \prod_{i=1}^{3n-x} \frac{e^{-u_{2i}/2}}{\left(1-e^{-u_{2i}}\right)} \Bigg/ \frac{e^{-u_{1i}/2}}{\left(1-e^{-u_{1i}}\right)} \qquad (39)$$

Cette expression est identique à l'équation (14), à ceci près que les fréquences vibrationnelles se rapportent à des espèces adsorbées.

C- EXPRESSION DE L'EFFET ISOTOPIQUE

Il est admis que le théorème de REDLICH et TELLER reste applicable à des molécules isotopiques adsorbées de fréquences vibratoires fondamentales légèrement différentes des molécules gazeuses correspondantes.

L'expression finale (40) de l'effet isotopique k_1/k_2 est alors obtenue de la même manière que dans le cas d'une réaction homogène

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\nu_{1L}^{\ddagger}}{\nu_{2L}^{\ddagger}} \cdot \frac{S_1\, S_2^{\ddagger}}{S_2\, S_1^{\ddagger}} \cdot \left(1 + \sum_{i=1}^{3n-x} G(u_i).\Delta u_i - \sum_{i=1}^{3n-(x+1)^{\ddagger}} G(u_i) . \Delta u_i \right) \qquad (40)$$

Ici l'espèce réactive normale est à l'état gazeux, le complexe activé est la molécule adsorbée.

Chapitre III

FACTEUR EXPERIMENTAL DE FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE

Les expressions établies dans ce chapitre ont pour but de relier aux grandeurs expérimentales, le facteur de fractionnement isotopique F.

A- REACTIONS HOMOGENES GAZEUSES [Ic]

Soient les 2 réactions isotopiques suivantes :

$$A_1 + B + C + \ldots \xrightarrow{k_1} X_1 + Y + \ldots \qquad \text{réaction légère}$$

$$A_2 + B + C + \ldots \xrightarrow{k_2} X_2 + Y + \ldots \qquad \text{réaction lourde}$$

où A_1, A_2 sont 2 espèces isotopiques d'une molécule réactive gazeuse A

k_1, k_2 les 2 vitesses spécifiques correspondant à ces réactions.

Si la concentration de A_2 présente dans le système réactif est infime par rapport à celle de A_1, la probabilité de participation simultanée de plusieurs molécules A_2 à un événement conduisant à l'accomplissement de la réaction est très faible. En d'autres termes, l'ordre partiel de la réaction par rapport à A_2 est toujours égal à l'unité tandis que celui de A peut en être très différent[24].

Des expressions cinétiques de ces réactions :

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = k_1 [A_1]^n [B]^p [C]^q \ldots$$

$$-\frac{d[A_2]}{dt} = k_2 [A_2][A_1]^{n-1} [B]^p [C]^q \ldots$$

il ressort que :

$$\frac{d\,[A_2]}{d\,[A_1]} = \frac{k_2}{k_1}\,\frac{[A_2]}{[A_1]}$$

L'intégration de cette équation avec comme limites au temps zéro : $[A_1] = [A_1^\circ]$ et $[A_2] = [A_2^\circ]$ donne:

$$\left(\frac{k_2}{k_1} - 1\right) \text{Log}\,\frac{[A_1]}{[A_1^\circ]} = \text{Log}\left(\frac{[A_2]}{[A_1]} \Big/ \frac{[A_2^\circ]}{[A_1^\circ]}\right) \qquad (41)$$

Cette expression établie par BERNSTEIN [25] d'une part, et par DOWNES et HARRIS [26] d'autre part, est transformée en posant :

$$\frac{k_2}{k_1} = F^{(2)}_{(1)} \quad \text{et} \quad F^{(2)}_{(1)} = 1 - \varepsilon^{(2)}_{(1)}$$

$$\frac{[A_2]}{[A_1]} = R_{a_f} \quad \text{et} \quad \frac{[A_2^\circ]}{[A_1^\circ]} = R_{a_o}$$

d'où

$$-\varepsilon^{(2)}_{(1)} \text{Log}\,\frac{[A_1]}{[A_1^\circ]} = \text{Log}\left(\frac{R_{a_f}}{R_{a_o}}\right) \qquad (42)$$

B- REACTIONS HETEROGENES : GAZ-SOLIDE

De telles réactions prennent naissance à la surface des grains de réactif solide et se poursuivent dans leur masse. Le processus réactionnel dans la masse est plus complexe que celui de la réaction en surface, du fait de la diffusion gazeuse à contre courant des réactifs et des produits de la réaction, entre la surface du solide et l'interface réactionnelle. Schématiquement, le mécanisme d'une réaction hétérogène comporte les étapes suivantes:

- Diffusion vers l'interface et adsorption à l'interface des réactifs gazeux.
- Réaction entre gaz adsorbés ou entre gaz adsorbés et individualités de l'interface.

-Désorption et diffusion à l'extérieur des produits gazeux.

En principe de telles réactions effectuées dans des conditions favorables ne sont régies que par le processus d'interface à l'exception de ceux de diffusion. De ce fait, la seconde étape est considérée comme l'étape la plus lente régissant la vitesse de la réaction.

Soient les 2 réactions irréversibles de surface :

$$A_{1_{ads}} + B + \ldots \xrightarrow{k_1} X_1 + Y + \ldots$$

$$A_{2_{ads}} + B + \ldots \xrightarrow{k_2} X_2 + Y + \ldots$$

où A_1, A_2 sont 2 molécules isotopiques d'un gaz adsorbé à la surface,

B caractérise une molécule gazeuse adsorbée ou une individualité quelconque de la surface,

k_1 et k_2 sont les vitesses spécifiques de ces réactions (vitesses spécifiques moyennes, du fait de l'hétérogénéité de la surface).

L'ordre partiel par rapport à A_2 sera supposé égal à l'unité. Les équilibres d'adsorption sur la surface des molécules gazeuses A_1 et A_2 seront caractérisés par leurs constantes moyennes d'équilibre d'adsorption K_1 et K_2

$$A_{1_g} \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} A_{1_{ads}} \qquad\qquad A_{2_g} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} A_{2_{ads}}$$

De la même manière que pour une réaction hétérogène, on a:

$$\frac{d[A_1]}{d[A_2]} = \frac{k_1}{k_2} \frac{[A_1]_{ads}}{[A_2]_{ads}}$$

et en remplaçant les concentrations des gaz adsorbés par les concentrations gazeuses correspondantes,

$$\frac{d[A_2]}{d[A_1]} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{K_2}{K_1} \frac{[A_2]_g}{[A_1]_g}$$

l'intégration de cette équation en tenant compte des conditions limites,

conduit à :

$$\left(\frac{k_2}{k_1}\,\frac{K_2}{K_1} - 1\right) \text{Log}\,\frac{[A_1]_g}{[A_1^\circ]_g} = \text{Log}\left(\frac{[A_2]_g}{[A_1]_g} \Big/ \frac{[A_2^\circ]_g}{[A_1^\circ]_g}\right) \qquad (43)$$

en posant

$$\frac{k_2}{k_1}\,\frac{K_2}{K_1} = F_{(1)}^{(2)} \quad \text{et} \quad F_{(1)}^{(2)} = 1 - \varepsilon_{(1)}^{(2)}$$

l'équation de fractionnement isotopique obtenue (43) est identique à celle trouvée pour une réaction homogène (42).

SENEGACNICK [22], de manière plus complète, a tenu compte de l'hétérogénéité de la surface. Il considère, n types de molécules adsorbées A et m types de molécules adsorbées ou d'individualités de l'interface B. Il existe alors n x m types de réactions entre A et B, et il définit pour chacune d'elles une vitesse spécifique k_{ij} . $F_{(1)}^{(2)}$ prend alors l'expression suivante:

$$F_{(1)}^{(2)} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} \frac{K_{2i}}{K_{1i}}\,\frac{k_{2ij}}{k_{1ij}}\,\lambda_{ij}$$

où K_{1i} et K_{2i} sont les constantes d'équilibre d'adsorption de A_1 et A_2 sur les sites de type i

et λ_{ij} , un facteur définissant la contribution relative des sites de type i et j à l'avancement de la réaction.

L'équation (43) peut être écrite en fonction des pressions partielles gazeuses correspondantes, au temps t et au temps zéro.

$$\boxed{-\varepsilon^* \,\text{Log}\,\frac{P}{P_o} = \text{Log}\left(\frac{P^*}{P} \Big/ \frac{P_o^*}{P_o}\right)} \qquad (44)$$

Dans le cas d'un isotope * à l'état de traces, P et P_o peuvent alors être assimilés aux pressions totales du système gazeux réactif, à l'instant t et à l'instant zéro,

Chapitre IV

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

GENERALITES :

La réduction de l'oxyde cuivreux par l'oxyde de carbone est une réaction hétérogène du type : Solide + Gaz $\rightleftharpoons$ Solide + Gaz

Sa constante d'équilibre calculée, à partir des valeurs thermodynamiques de RICHARDSON et JEFFES [27], indique une transformation théorique complète des réactifs:

$$K_{25°C} = 10^{19} \; ; \quad K_{300°C} = 10^{9}$$

Du fait de son exothermicité, $\Delta H° = -27{,}7$ Kc, la réaction doit être effectuée à une température assez basse, pour éviter toutes variations thermiques locales susceptibles de l'accélérer.

En 1949, TATIEVSKAYA [28], a fait une étude cinétique de cette réaction. Si la diffusion des gaz n'exerce pas d'influence, le processus se déroule en 3 phases:

1 - Adsorption du gaz réducteur à la surface du solide.
2 - Réaction des molécules adsorbées de réducteur avec l'oxygène de la phase solide.
3 - Désorption des produits gazeux de la réaction.

La réaction en surface semble être la plus lente. Le principe de la méthode expérimentale de TATIEVSKAYA est identique à celui de cette étude. Les courbes cinétiques obtenues ont l'aspect habituel d'un processus d'allure autocatalytique. Pour une pression initiale constante de CO, la vitesse de réduction croît avec la température et pour une température constante, elle croît avec la pression initiale de CO. Enfin cet auteur obtient, pour cette réaction, une énergie d'activation apparente de 10 Kc/mole.

En 1959 et 1960, DELMON [29] a fait une étude générale des réactions hétérogènes du type ci-dessus. Cette étude est déterminante en ce qui concerne le choix de l'échantillon solide et celui de l'appareillage. L'échantillon solide, qui se prête à une étude cinétique approfondie doit être dépourvu de toute porosité. De tels échantillons, obtenus à haute température, ont une surface très faible (la surface du produit utilisé par TATIEVSKAYA est de 0,17 m^2/g). Il convient aussi de tamiser le réactif solide pour obtenir des grains de mêmes dimensions. D'autre part, DELMON suggère l'utilisation d'un réacteur dont le lit est légèrement fluidisé par agitation. En effet, le processus de diffusion du réactif et du produit gazeux à travers la masse solide déposée au fond du réacteur est trop lent pour que la réaction ait lieu de la même manière pour des particules situées en surface ou en profondeur. Il existe aussi un gradient de transformation entre l'entrée et la sortie des gaz du réacteur. Toutefois un courant gazeux rapide et une réaction lente permettent l'emploi d'un lit fixe léché par les gaz.

En 1956 SHUSHUNOV [30] a réalisé une étude d'effet isotopique, assez semblable à celle entreprise dans ce travail. La réaction envisagée est celle de réduction de divers oxydes métalliques par l'hydrogène et le tritium. L'appareillage employé est identique, seule, la mesure de la radioactivité de la phase gazeuse est différente. Le compteur utilisé est du type Geiger-Müller à remplissage interne. Il ressort de ce travail que la nature de la relation (44) est indépendante de la pression initiale des gaz réactifs, du poids du réactif solide et de la température. De plus, la valeur trouvée du facteur de fractionnement isotopique F est indépendante de la pression initiale des gaz réactifs, du poids du réactif solide, de sa méthode de préparation et de son degré de dispersion. Enfin F est directement lié à la température par une relation analogue à celle d'Arrhenius.

Pour des raisons de commodité, seule l'utilisation d'un compteur à scintillations a été retenue. Au terme d'une longue mise au point et de multiples manipulations, nous pensons que la solution adoptée doit subir encore certaines modifications avant d'être pleine-

ment satisfaisante. Il ne semble exister dans la littérature à l'heure actuelle (BOYCE, CAMERON, TAYLOR [31] en 1960) qu'un seul exemple de compteur à scintillateur plastique capable de détecter les rayons β faibles de molécules gazeuses (tritium). Toutefois, le scintillateur plastique utilisé, se trouve directement en contact avec le gaz.

PRINCIPE DE LA METHODE

La détermination d'un effet isotopique entre les 2 réactions:

$$^{12}CO + Cu_2O \longrightarrow {}^{12}CO_2 + 2\,Cu \quad \text{réaction légère}$$
$$^{14}CO + Cu_2O \longrightarrow {}^{14}CO_2 + 2\,Cu \quad \text{réaction lourde}$$

est rendue possible par la connaissance de leurs cinétiques respectives. La condensation, au cours de la réaction du gaz carbonique formé et la mesure en fonction du temps de la pression d'oxyde de carbone résiduel, permet d'obtenir la cinétique de la réaction légère. La cinétique de la réaction lourde est déterminée par la mesure, in situ, du taux de radioactivité du réactif gazeux résiduel en fonction du temps. Une courbe d'étalonnage, du taux mesuré de radioactivité en fonction de la pression du gaz réactif, en l'absence de réaction, permet de comparer les cinétiques des réactions légère et lourde. La température réactionnelle est choisie de façon que la réaction soit suffisamment lente, donc que la variation du taux de radioactivité pendant l'unité de temps de comptage soit négligeable.

Le fait, que, d'une part, il existe une distance faible, entre le piège de condensation du gaz carbonique et l'enceinte réactionnelle, et que d'autre part, en raison de la faible quantité de gaz carbonique produit, l'important volume d'oxyde de carbone forme une très forte barrière gazeuse à la diffusion de celui-ci vers le piège, oblige à établir une circulation des gaz, suffisamment rapide pour que la diffusion n'influe pas sur la cinétique de la réaction.

Le mélange réactif des oxydes de carbone léger et lourd subit en même temps qu'une diminution de pression, une variation de composition, ce qui implique qu'au cours de la réaction, le mélange gazeux

n'occupe aucun volume mort important qui ne soit soustrait à la circulation gazeuse.

Toute mesure de pression dans un système gazeux évoluant dans un circuit fermé, de volume global constant et dont les diverses parties sont à des températures inégales, suppose une parfaite connaissance de ces températures, tout comme des volumes qui y sont soumis. Le piège de condensation du gaz carbonique, doit donc être immergé dans un dewar à niveau constant d'oxygène liquide. A cette condition, la mesure de la pression des gaz est possible. Le problème est d'autant plus ardu, que la circulation des gaz associée à la variation de leur pression en cours de réaction, modifie l'équilibre thermique de l'appareil. De même qu'il est nécessaire de préchauffer les gaz avant leur entrée dans le four, pour éviter un gradient de température dans celui-ci, une préthermostatisation des gaz, avant leur entrée dans la chambre de comptage thermostatisée, permet d'obtenir une température uniforme et constante. Une régulation de la température ambiante doit empêcher toute influence des variations possibles de celle-ci sur les parties de l'appareillage qui y sont soumises. Cependant cette régulation est difficilement réalisable, en raison de l'apport calorifique important des appareillages électriques annexes, et de la durée importante des manipulations.

Enfin, pour ne pas trop modifier l'équilibre thermique du système et le fonctionnement de la pompe de circulation des gaz, un excès de réactif gazeux, par rapport au réactif solide, est employé.

Chapitre V

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

Il se compose de 3 parties: (Figure 3)

- le dispositif de production et de mesure de vide,
- le dispositif d'élaboration et de stockage des gaz,
- le circuit réactionnel proprement dit.

A- DISPOSITIF DE PRODUCTION ET DE MESURE DU VIDE

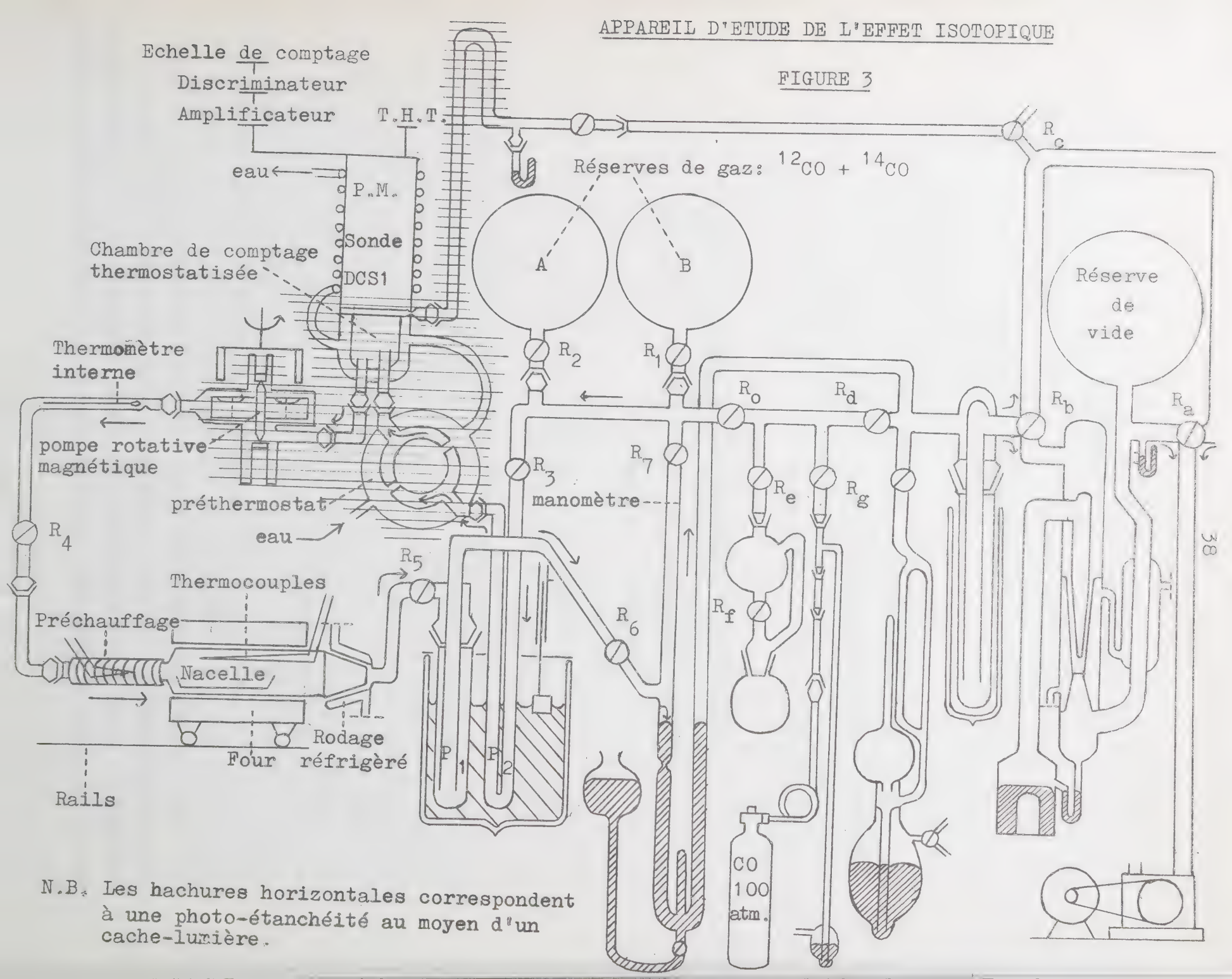
De type classique, il comporte essentiellement:

une pompe à palettes,
une pompe à diffusion,
un piège à condensation,
une jauge de Mac-Leod.

La pompe à palettes assure un vide primaire de 10^{-3}mm de mercure. Une marche continue de la pompe à diffusion de mercure est obtenue sans l'intervention constante de la pompe à palettes, grâce à la présence d'une réserve de vide d'une capacité de 5 litres. Le vide secondaire atteint, peut être abaissé à 10^{-6}mm au moyen d'un piège à azote liquide. Deux petits manomètres à contact dits de sécurité sont placés sur le circuit de réfrigération de la pompe à diffusion et sur la canalisation de vide. Ils ont pour but de couper automatiquement, par l'intermédiaire de basculeurs à mercure, le courant de chauffage de la pompe à diffusion, en cas de refroidissement insuffisant ou d'une rentrée accidentelle d'air. Deux robinets R_a et R_b, à 2 voies, et une canalisation annexe permettent de court-circuiter la pompe à diffusion. Ainsi une évacuation importante de gaz hors de l'appareillage par la pompe à palettes, ne nécessite pas l'arrêt du chauffage de la

APPAREIL D'ETUDE DE L'EFFET ISOTOPIQUE

FIGURE 3



N.B. Les hachures horizontales correspondent à une photo-étanchéité au moyen d'un cache-lumière.

pompe à diffusion. Un petit robinet R_c, à 2 voies, assure la rentrée d'air dans la pompe à palettes et le reste de l'appareillage et sert aussi à faire le vide dans un appareillage annexe.

Le piège à condensation retient les vapeurs de mercure de la pompe à diffusion ainsi que les vapeurs condensables éventuellement présentes dans l'appareil avant son évacuation.

La jauge de Mac-Leod, munie d'un tube de compression de 0,5 mm de diamètre et d'un volume de compression de 455,20 ml permet la mesure de pressions comprises entre 3.10^{-2} et 10^{-6} mm de mercure.

B- DISPOSITIF D'ELABORATION ET DE STOCKAGE DES GAZ

Les réactifs gazeux sont stockés dans 2 ballons (A et B), d'une capacité de 10 litres, fermés chacun par un robinet (R_1 et R_2). Ces ballons sont fixés directement sur le circuit réactionnel par l'intermédiaire de rodages sphériques. La pression initiale de stockage du *CO est d'environ 700 mm.

Les réactifs (CO_2 et CO) sont préparés dans 2 appareils situés entre les robinets R_o et R_d de la rampe.

Le gaz carbonique provient de l'action de l'acide sulfurique concentré sur du carbonate de sodium marqué dans un appareil standart formé de 2 ballons (100 ml) munis à leur partie supérieure d'un rodage sphérique large et séparés par un robinet. Le ballon supérieur contient l'acide sulfurique, le ballon inférieur le carbonate. Afin de vider l'appareil standard ou d'évacuer le produit gazeux de décomposition, une canalisation relie les parties supérieures des 2 ballons. Les rodages supérieur et inférieur ainsi que les robinets R_e et R_f sont graissés à la graisse silicone, qui résiste de façon acceptable aux vapeurs d'acide sulfurique.

Un dispositif permet la détente dans l'appareil réactionnel de l'oxyde de carbone comprimé à 100 atmosphères dans une bouteille métallique. Un manomètre de sécurité à mercure contrôle le débit gazeux et évite toute surpression. Enfin, lors de la manipulation du détendeur,

un jeu de trois rodages sphériques confère une certaine souplesse à la canalisation de verre.

C- CIRCUIT REACTIONNEL

A partir d'une pompe rotative centrifuge et dans le sens du courant gazeux qu'elle crée, se succèdent les parties suivantes du circuit réactionnel:

1 - pompe rotative centrifuge,
2 - thermomètre à mercure interne,
3 - enceinte réactionnelle munie de son four et de son dispositif de préchauffage des gaz,
4 - piège de condensation P_1, à niveau constant,
5 - manomètre à niveau constant de mercure,
6 - rampe de stockage des réactifs gazeux,
4^{bis} - piège de condensation P_2, à niveau constant,
7 - cellule de comptage thermostatisée, préthermostat et ensemble de comptage.

1- Pompe rotative centrifuge

La description détaillée de cette pompe centrifuge en verre, se composant d'une partie fixe et d'une partie mobile, a été donnée par RAVOIRE [32]. Un moteur électrique externe entraîne magnétiquement la partie mobile interne. Le débit de cette pompe, pour du gaz carbonique, sous une pression de 25 cm de mercure et à une vitesse maximum de rotation, est de 40 litres/heure. Il a été mesuré, in situ, en introduisant du gaz non radioactif dans tout le circuit réactionnel excepté dans la partie comprise entre les robinets R_5 et R_6 où le gaz est radioactif. Le début du régime dynamique est caractérisé, d'abord par une forte augmentation, puis par une chute de la radioactivité du CO_2 passant dans la cellule. La nouvelle hausse de radioactivité, qui a lieu 40 secondes après, détermine la durée du cycle. La connaissance du volume du circuit réactionnel (1350 ml) permet alors le calcul du débit.

2- Thermomètre à mercure interne

Ce thermomètre au $1/_{10}$ de °C a pour but de déterminer de façon précise la température des gaz réactifs et de connaître en particulier, l'influence d'une variation de température ambiante extérieure sur la température interne.

3- Enceinte réactionnelle- Four et préchauffage

L'enceinte réactionnelle est constituée par un tube cylindrique de 3,5 cm de diamètre et de 30 cm de longueur. Un tube de 1,3 cm de diamètre et de 40 cm de longueur, qui prolonge le premier, sert au préchauffage des gaz. Les rodages, se trouvant aux 2 extrémités permettent un démontage aisé ainsi qu'un accès facile à la nacelle contenant le réactif solide. Le rodage de l'enceinte est réfrigéré pour éviter toute fuite due à un ramollissement de la graisse.

Le réactif solide, placé dans une nacelle de 20 cm de longueur et 1,3 cm de hauteur se trouve à 2 cm au dessous de la soudure chaude d'un thermocouple chromel-alumel dont les fils pénètrent dans l'enceinte par des raccords kovar-pyrex. La soudure froide est maintenue à 0°C. Un potentiomètre Philips PR 7951/02 enregistre la température de l'enceinte réactionnelle et règle au moyen d'un basculeur à mercure le chauffage du four par le procédé de tout ou peu.

FOUR : le four électrique "Culmann" a les caractéristiques suivantes :

diamètre interne x longueur totale 40 x 350 mm^2

tension x intensité maximum 110 x 8 VA

Monté sur un chariot, pouvant lui même glisser sur des rails, le four peut être repoussé vers le tube de préchauffage ce qui rend aisé le démontage de l'enceinte réactionnelle.

Pour diminuer le gradient thermique, l'intérieur du four a été chemisé d'une gaine métallique de 0,5 mm d'épaisseur, elle même entourée d'un ruban d'amiante. La régulation permet d'atteindre $\pm$ 0,3°C entre 70°C et 100°C sur une zone d'une longueur de 7 à 8 cm au milieu du four.

PRECHAUFFAGE : La vitesse d'une réaction croît exponentiellement avec la température. Aussi est-il indispensable de maintenir constante la température du système réactionnel. Comme le réactif gazeux circule au dessus de l'oxyde métallique disposé dans l'enceinte, il a tendance à le refroidir. Pour éviter cet inconvénient un système de préchauffage est réglé à une température convenablement choisie, de façon qu'un arrêt de la pompe de circulation ne modifie aucunement la température de l'enceinte. Comme la perturbation apportée serait d'autant plus sensible que la pression des gaz est plus élevée, le réglage précédent est effectué pour la plus forte pression initiale utilisée.

Le circuit de préchauffage est constitué d'une résistance électrique bobinée sur le petit tube en amont de l'enceinte réactionnelle. Un ruban d'amiante isole cette résistance du milieu extérieur. Le contrôle du chauffage se fait par un thermocouple externe en chromel-alumel enfoui sous le ruban d'amiante, et un potentiomètre MECI, type ESPM.

4 et 4bis - Pièges à condensation P_1 et P_2

Le rôle de ces pièges est double : capter le gaz carbonique formé au cours de la réaction et permettre ainsi une variation de pression du gaz, empêcher toute pollution du réactif solide de l'enceinte par les vapeurs de mercure.

Pour éviter toute influence sur la pression, du volume de l'appareillage maintenu à la température de l'oxygène liquide, le niveau de celui-ci est maintenu constant manuellement. A cet effet, un flotteur muni d'une baguette repère coulisse dans un tube la maintenant verticale. Un entonnoir, traversant le couvercle d'un dewar de 3 litres, en permet le remplissage. De plus, pour empêcher tout givrage des tubes au sortir des pièges, un courant d'air est dirigé sur les canalisations juste au dessus du vase dewar.

5- Manomètre à mercure

Ce manomètre sert à la mesure des pressions des gaz réaction-

nels dont le volume est maintenu constant. Le niveau du mercure soumis à la pression est amené au contact d'un repère fixe, au moyen d'un réservoir de mercure mobile. Le diamètre du tube manométrique est de 17 mm. Un thermomètre situé dans le boîtier métallique contenant le manomètre permet d'effectuer, sur la pression lue, les corrections habituelles de température. Les niveaux sont repérés au moyen d'un cathétomètre d'une précision théorique de 0,01 mm, par report sur une règle graduée en invar. En pratique, la précision maximum escomptée sur la mesure d'une hauteur de mercure n'est que de 0,1 mm.

6- Rampe de stockage du réactif gazeux

Cette rampe présente de petits volumes morts, soustraits à la circulation des gaz dans le circuit réactionnel. Ces volumes morts sont constitués par les rodages de raccord au circuit des ballons A et B.

7- Cellule de comptage (Figure 4)

La radioactivité du gaz réactif est mesurée par un détecteur à scintillations. Une longue mise au point de la cellule de comptage a été nécessaire. Il est rendu compte plus loin des différentes difficultés rencontrées, au cours de son élaboration. La cellule adoptée en définitive présente les caractéristiques suivantes.

Le plastique scintillant utilisé est du polystyrène ayant dissous du paraterphényl et une petite quantité de POPOV. C'est un produit fabriqué par "Quartz et Silice" . Le scintillateur, sous forme de disque cylindrique de 59 mm de diamètre et de 4 mm de hauteur, est muni sur sa tranche d'un dépôt réflecteur, constitué d'une feuille d'aluminium. Cette rondelle de plastique forme le plancher de la cellule de comptage. Celle-ci, de forme cylindrique à sa partie inférieure et hémisphérique à sa partie supérieure, est en verre. Une circulation d'eau, dans une double enveloppe la thermostatise. La profondeur maximum de la cellule est de 30 mm et son diamètre de 39 mm. L'entrée et la sortie des gaz, sont assurées par 2 tubulures d'un diamètre de 9 mm, situées à la partie supérieure et munies de rodages pour les raccorder

au circuit réactionnel.

La partie annulaire inférieure de la cellule, plane et rodée, repose par l'intermédiaire d'un joint torique sur le disque de plastique scintillant. Ce joint, fabriqué par le "Joint Français" porte la référence R28 : pour un diamètre de section de 5,3 mm, son diamètre interne est de 38 mm. Toutefois ce joint légèrement graissé à l'apiézon N, ne repose pas directement sur le scintillateur. Il en est séparé par un mince disque de mica de qualité: ruby clair. L'épaisseur de ce mica est faible: 3,1 mg/cm^2 pour une surface de 24,6 cm^2 soit un diamètre de 56 mm. Une mince couronne de picéine, disposée sur son pourtour, le maintient de façon étanche sur le disque de scintillateur.

Un petit canal coudé fait communiquer le centre de la face recouverte par le mica avec la tranche de la rondelle de plastique. Le diamètre de ce canal est de 1 mm, sauf en ce qui concerne l'orifice de la tranche dont le diamètre est de 2 mm sur une longueur de 10 mm. Dans cet orifice est enfoncé un petit tube de kovar, dont l'autre extrémité est raccordée à un tube de pyrex muni d'un rodage sphérique. Le tube de kovar est joint hermétiquement au plastique par de la picéine. Ce système permet d'effectuer le vide entre le mica et le plastique. Le mica subit ainsi sur son autre face, sans risque de rupture, l'action, soit d'un vide de 10^{-6}mm de mercure, soit d'une pression d'un gaz. Le vide utilisé peut être statique ou encore effectué de façon dynamique tout au cours d'un comptage. A cet effet, un petit manomètre et un petit robinet sont disposés sur cette canalisation annexe de vide.

Le scintillateur est posé sur la fenêtre d'un photomultiplicateur 53AVP (Radiotechnique), monté sur un détecteur DCS1 (Laboratoire Industriel d'Electricité). De l'huile silicone améliore la liaison optique. Le tube photomultiplicateur, protégé des variations de champ magnétique extérieur par une chemise de μ métal, est maintenu appliqué contre le scintillateur par la force de compression des ressorts sur lesquels son embase est fixée. Une couronne métallique de blocage s'appuie, par l'intermédiaire d'une rondelle de caoutchouc sur la partie hémisphérique de la cellule. Elle permet, au moyen de 3 vis, de

fixer rigidement celle-ci sur le corps de la sonde. Celui-ci est maintenu à température constante par une circulation d'eau dans un serpentin en cuivre.

La canalisation de vide du scintillateur, ainsi que les tubes d'entrée et de sortie des gaz sont coudés. De multiples réflections diminuent ainsi l'intensité de la lumière parasite incidente au sein de la cellule. D'autant que cette intensité est déjà très faible sinon nulle. En effet, la cellule et ses accessoires sont soustraits à la lumière ambiante par des cache-lumières très opaques en tissus noir. Seuls les rayons β issus de molécules gazeuses, telles qu'il n'existe aucun écran opaque entre elles et le scintillateur sont susceptibles d'être décelés. Tenant compte de l'épaisseur du tore et du volume des tubes d'entrée et de sortie des gaz, le volume efficace de comptage est trouvé égal à 39 ml, chacun des éléments de ce volume n'étant pas affecté de la même probabilité d'efficacité.

PRETHERMOSTAT : La forte influence de la température ambiante sur le taux de comptage a été décelée dès les premiers comptages effectués avec cette cellule. Il était donc à craindre que la température du gaz réactif, au cours de son passage relativement court dans la cellule, ne s'égalise pas avec celle fixée par le thermostat. En effet, un trajet de 60 cm de longueur, fait passer le gaz de la température de l'oxygène liquide à celle du thermostat. Pour diminuer cet effet, un préthermostat est intercalé entre le piège et la cellule. Il se compose de 3 sphères concentriques de verre. Le gaz circule dans la boule intermédiaire, tandis que l'eau, à la température du thermostat circule dans les enveloppes extrêmes.

L'ultra thermostat à réfrigération employé est du type COLORA KT20. Selon le fluide utilisé, il fonctionne entre -20 et + 25°C. La température choisie de régulation est ici de 20°C.

ENSEMBLE DE COMPTAGE: La composition de cet ensemble est la suivante :

-Très haute tension : alimentation HT4A (S.A.I.P.); la T.H.T.utilisée

est d'environ 1.000 volts.

-Sonde DCSI : suivie d'un préamplificateur GABON (Laboratoire Industriel d'Electricité); gain utilisé du préamplificateur: 15.

-Amplificateur proportionnel ANS2: gain maximum 10.000 (S.A.I.P.); gain utilisé 400 dans la bande de 2 MH_z.

-Ensemble d'une échelle de 1.000 type EDU1: (Electronique Appliquée) comprenant :

1 tiroir d'alimentation TA1
1 tiroir universel TU2 (Discriminateur)
1 tiroir double décade T2D1
1 tiroir numérateur dekatron type TND1

Cet ensemble de comptage, sonde exceptée, constitue une baie dont l'alimentation est faite à partir du courant délivré par un stabilisateur de tension Philips type 7776/05.

Chapitre VI

MISE AU POINT DE LA CELLULE DE COMPTAGE

Les premiers essais de détection du rayonnement β du ^{14}C présent dans phase gazeuse à l'état de $^{14}CO_2$ ont été faits dans une cellule thermostatée en laiton, où le scintillateur plastique était directement léché par les gaz. Ils ont montré que les mesures effectuées étaient sans valeur du fait de l'adsorption des molécules gazeuses sur le scintillateur poreux et sur lesparois métalliques de la cellule.

Ainsi, après avoir fixé les caractéristiques de l'unité de comptage (T.H.T., amplification, discrimination), le bruit de fond initial de la sonde, munie d'un scintillateur neuf était de 3000 cps/min.. L'introduction dans la cellule d'une pression de 55 mm de mercure d'un $^{14}CO_2$ très actif, se traduisait par un comptage d'environ 1.000.000 cps/min.. Après condensation du $^{14}CO_2$ et évacuation de la cellule par la pompe à palettes, le bruit de fond tombait rapidement à 85.000 cps/min., puis à 70.000 cps/min. au bout de 40 minutes, pour rester enfin à 10.000 cps/min. après 40 heures.

Des expériences montrèrent que non seulement le scintillateur, mais aussi les parois métalliques de la cellule, étaient pollués irréversiblement par le carbone radioactif. Pour empêcher cette adsorption, la chambre de laiton fut remplacée par une chambre identique en verre avec thermostatisation par circulation d'eau. Quant au plancher de la cellule, il a été reconnu nécessaire de l'isoler du gaz radioactif par une membrane dont les caractéristiques devaient être les suivantes :

- étanchéité au gaz,
- résistance à l'action du vide sur l'une de ses faces,
- épaisseur assez mince pour permettre la pénétration des rayons β.

Deux solutions pouvaient être envisagées:

- soit effectuer un dépôt sur le plastique scintillateur,
- soit coller sur celui-ci une membrane déjà formée.

La première solution a dû être rejetée: en effet, un dépôt de matière (genre: caoutchouc chloré) sur le scintillateur était difficilement réalisable. L'obtention d'un tel dépôt par évaporation de solvants entraînait une porosité d'autant plus grande que la couche était plus fine.

La deuxième solution ne pouvait faire appel à des membranes plastiques (cellophane, caoutchouc silicone, etc....). Celles-ci sont plus ou moins poreuses, et rarement disponibles sous de faibles épaisseurs: quelques mg/cm^2.

Finalement ce sont de fines membranes de mica clivé (1 à 3 mg/cm^2) qui ont semblé convenir le mieux. L'imperméabilité de ce matériau au gaz est prouvé par le fait que le bruit de fond d'un scintillateur protégé de cette manière est le même avant introduction et après évacuation du $^{14}CO_2$. Sa faible épaisseur permet le passage du rayonnement β: par exemple 50 % pour 3 mg/cm^2. Des membranes nepesant que 1 mg/cm^2 sont relativement faciles à obtenir par clivage à sec. Leur découpage, leur manipulation et leur mise en place requièrent beaucoup de doigté, lorsqu'elles ont une surface d'environ 30 cm^2.

La résistance à l'action du vide exercé sur la face tournée vers la cellule pose un nouveau problème. Pour contrebalancer cette force de succion, il est possible :

- de coller l'autre face sur le scintillateur plastique par une colle devenant solide au cours du temps,
- de se servir de forces de tension superficielle, en appliquant la membrane sur le scintillateur par l'intermédiaire d'un liquide visqueux (huile de silicone, graisse Apiézon),
- de faire le vide sur l'autre face.

La première solution n'a pu être réalisée, pour des raisons d'ordre pratique. Le film de colle doit être mince pour être transparent aux rayons β. Sous de faibles épaisseurs, un tel film sèche trop vite ce qui nécessite une application rapide, incompatible avec le soin

qu'exigent de telles membranes de mica. D'autre part, certaines colles dissolvent le scintillateur.

La deuxième solution semble plus satisfaisante. Un mince film d'huile de silicone ou de graisse apiézon est déposé sur le scintillateur. La membrane de mica est alors appliquée en expulsant, par pression uniforme, l'huile excédentaire. Mais bien que le mica résiste à l'action du vide, le résultat n'est pas satisfaisant.

En effet l'action répétée de pression et de dépression sur une face du mica, amène des mouvements du fluide huileux entre le mica et le scintillateur. Le mica, tout en résistant à la rupture, se trouve éloigné du scintillateur par une couche plus ou moins importante d'huile. De plus cette action amène, à la longue, des rentrées d'air sous le mica, ce qui conduit inéluctablement au bris de la membrane. Pour éviter de tels incidents, les bords de la membrane ont été, par la suite, collés à la picéine. Cependant la première remarque conduit à l'abandon de la méthode.

La troisième solution, adoptée actuellement, consiste à faire le vide sur l'autre face du mica en contact avec le scintillateur. Ce vide peut être statique ou dynamique.

- vide statique : la membrane de mica est disposée sur le scintillateur (figure 4bis) au travers duquel est percé un petit trou à moitié obturé par de la picéine. Les bords du mica sont joints de façon étanche aux bords du scintillateur par de la picéine. L'action du vide par l'intermédiaire d'un petit tube de kovar, enfoncé dans le petit trou, plaque le mica. Le trou axial est alors obturé complètement par de la picéine sous l'action d'une pointe chaude. Le tube de kovar est ensuite retiré. Mais le vide statique se conserve difficilement, et de petites rentrées d'air sont constatées au bout de 2 à 3 jours.
- vide dynamique: le trou est alors percé latéralement et permet de faire le vide entre le mica et le scintillateur chaque fois que cela est nécessaire. Cette solution est considérée comme la plus satisfaisante.

TRAVAIL DU MICA

Pour que leur épaisseur soit suffisamment faible, plusieurs feuilles sont clivées à sec simultanément dans une même plaque de mica. A cet effet, de petits coins sont logés dans l'épaisseur de la plaque. Ce sont de minces bandes d'une feuille rigide de plastique de 0,5 à 0,1 mm d'épaisseur. Leurs logements aggrandis permettent l'utilisation de coins plus larges. La prise en sandwich de la plaque de mica, entre une plaque inférieure de carton et une bande supérieure mobile de carton évite le bris éventuel des feuilles durant leur clivage. Les feuilles ainsi obtenues sont très minces: 1 à 4 mg/cm^2.

Pour découper des rondelles de mica, le disque du scintillateur est posé sur la feuille, reposant elle-même sur une plaque de carton. En suivant le bord du disque et en exerçant une très forte pression sur le scintillateur, la rondelle de mica est découpée avec une lame de rasoir.

La rondelle de mica, nettoyée à l'alcool, et de diamètre inférieur à celui du disque scintillant, est disposée au centre de la face de celui-ci, lui-même nettoyé. Une masse métallique cylindrique de diamètre inférieur à la rondelle, la maintient fortement appuyée sur le disque par l'intermédiaire d'une rondelle de carton. De la picéine fondue est déposée par petites touches avec une petite spatule chaude. Un tube de kovar, muni d'un rodage sphérique est enfoncé puis maintenu par de la picéine dans l'orifice latéral du disque. Tandis que le mica est plaqué par succion sur le scintillateur raccordé à la canalisation de vide, la picéine du pourtour est fondue à la chaleur rayonnante d'une petite ampoule. La rondelle de scintillateur est alors prête.

Chapitre VII

PREPARATION DES REACTIFS

PREPARATION DU REACTIF GAZEUX: CO

Le gaz réactif est obtenu par mélange en proportions convenables d'une grosse quantité d'oxyde de carbone ordinaire et d'une petite quantité d'oxyde de carbone actif.

L'oxyde de carbone ordinaire est prélevé d'une bouteille métallique : type L de 1 litre de capacité (Société Air Liquide), contenant 100 litres de gaz à 99,5 % de pureté. Les impuretés principales sont constituées par de l'azote et de l'hydrogène.

L'oxyde de carbone actif $^{*}CO$ est obtenu chimiquement par réduction pratiquement complète de gaz carbonique actif $^{*}CO_2$ au moyen de la poudre de zinc à 400°C.

Le gaz carbonique actif $^{*}CO_2$ est obtenu par décomposition dans l'appareil standard d'un mélange de CO_3Ba radioactif et ordinaire au moyen d'acide sulfurique.

1- préparation du $^{*}CO_2$ actif :

Le boisseau du robinet intermédiaire de l'appareil standard est évacué. 9 mg environ de $^{14}CO_3Ba$ soit 1,1 mC, additionnés de 0,1 g de $^{12}CO_3Ba$ (R.P. Prolabo), sont placés dans le ballon inférieur. Le ballon supérieur contient 20 ml d'acide sulfurique concentré (R.P.Prolabo) préalablement dégazé par ébullition. Le carbonate est dégazé, in situ, par chauffage à la flamme d'un bec bunsen. Le $^{*}CO_2$ obtenu est condensé dans le piège P_1 entre les robinets R_5 et R_6 .

2- Préparation du $^{*}CO$ actif

Une nacelle contenant 30 g de poudre de zinc (Prolabo) est introduite dans l'enceinte réactionnelle. Le zinc est dégazé sous vide à 400°C pendant 7 heures.

Pour obtenir une pression appréciable de gaz carbonique à réduire par le zinc, la faible quantité de $^{*}CO_2$ précédemment préparée est additionnée d'une importante quantité de CO_2 normal. Celui-ci est obtenu à partir de 8g de CO_3Ba et de 25 ml d'acide sulfurique. Une partie de ce CO_2 normal est condensé dans P_2, en quantité telle qu'une pression de 250 mm soit obtenue dans tout le circuit réactionnel. Le reste du gaz carbonique ainsi que les incondensables sont évacués.

La réduction du $^{*}CO_2$ est faite sous courant gazeux à 400°C pendant 5 heures. L'avancement de la réaction est suivie par mesure de la pression du $^{*}CO$ produit tandis que le $^{*}CO_2$ réactif est condensé. Après stabilisation de cette pression, le gaz est mis en circulation assez longtemps durant la dernière condensation, pour une élimination complète du $^{*}CO_2$. La rampe de stockage entre R_3 et R_7 est évacuée pour soustraire du circuit le $^{*}CO_2$ résiduel des petits volumes morts. Enfin le $^{*}CO$ produit est stocké par détente dans les ballons A et B préalablement vidés.

3- Mélange du $^{*}CO$ actif avec le CO ordinaire

Les robinets R_3 R_7 et R_d sont fermés, R_o ouvert. Le manodétendeur de la bouteille de CO comprimé est ouvert légèrement. Lorsque la pression du CO ordinaire introduit dans la rampe de stockage est supérieure à celle du CO radioactif des ballons, leurs robinets sont ouverts. La pression finale est voisine de 1 atmosphère. Le mélange est considéré comme homogène après plusieurs jours. La canalisation des robinets des ballons est alors purgée.

PREPARATION DU REACTIF SOLIDE: Cu_2O

Parmi les nombreux procédés de préparation de l'oxyde cuivreux décrits dans la littérature, celui de BROWN [33] a été choisi. Il consiste en la réduction d'une solution alcaline d'un sel cuivrique par un sucre. Toutefois une légère modification du mode opératoire évite la formation éventuelle d'oxyde cuivrique.

250 g de sulfate cuivrique pentahydraté (1M) et 250 g de d-glucose (1,4 M), (excès de réducteur), sont dissous dans 1250 ml d'eau distillée contenue dans un ballon de 2 litres. Une filtration de la liqueur bleue obtenue élimine les suspensions éventuelles. L'addition de 250 ml d'une solution de soude à 40 % (2,5 M) précipite à froid de l'hydroxyde cuivrique vert. Le ballon contenant l'hydroxyde est alors plongé pendant 50 minutes dans l'eau d'un thermostat, maintenue à 85°C. La liqueur alcaline met environ 10 minutes à atteindre cette température. Pendant la réduction de l'hydroxyde, un courant d'azote comprimé maintient une agitation constante dans le ballon et évite un dépôt du précipité. La couleur de celui-ci vire du vert au rouge vif en passant par le jaune. La filtration du précipité ainsi obtenu est faite sur un filtre en verre frité N°3. Le filtrat a une couleur brunâtre due à la présence de produits organiques. L'oxyde cuivreux est lavé à l'eau distillée chaude (80°C) avec brassage éventuel, jusqu'à passage d'un filtrat clair et absence dans celui-ci d'ions SO_4^{--} . La filtration et lavage durent environ une heure. Le volume d'eau de lavage employée est d'un litre et demi. Afin d'éviter une oxydation partielle du précipité humide par l'air, l'opération est faite sous azote. Ce gaz est envoyé à la surface du gâteau, au moyen d'un tube de verre qui traverse une plaque de caoutchouc posé sur le filtre en verre fritté. L'oxyde cuivreux est essoré sous azote pendant 10 minutes. Le précipité est séché sous vide pendant 48 heures sur anhydride phosphorique renouvelé. Pulvérisé grossièrement, le même traitement desséchant lui est appliqué pendant le même temps, puis il est pulvérisé finement. Le solide final, rouge jaunâtre, est obtenu avec un rendement voisin du rendement théorique.

Cet oxyde cuivreux contient de l'oxyde cuivrique, du cuivre métallique et de l'eau. Il est possible de l'obtenir rouge ou jaune. Mais il est impossible d'avoir une idée de sa pureté d'après sa couleur. En effet MÖSER [34] pense que le produit jaune est un hydroxyde transformable en oxyde rouge. Cependant GEGHARDT [35] et ses collaborateurs ont montré que les produits rouges et jaunes ne sont que 2 formes identiques de l'oxyde Cu_2O. STAUMANIS et CIRULIS [36] ont trouvé des paramètres cristallins identiques dans les 2 formes. La forme jaune deviendrait rouge par croissance des cristaux. La netteté et le nombre de raies augmente quand le solide vire du jaune au rouge. Une remarque analogue est faite par BEVILLARD [37] qui a montré par l'identité des diagrammes de diffraction X que les oxydes jaunes et rouges ne sont qu'une même forme d'un unique composé Cu_2O renfermant des quantités variables d'eau et d'oxyde cuivrique sous forme d'hydroxyde (raies caractéristiques de $Cu(OH)_2$). Il nie l'existence d'un hydroxyde cuivreux jaune dont parlent CARRIERE et RAYNAUD [38] et admet l'hypothèse de GRÖGER [39] reliant la coloration à la grosseur des grains. Une importante confirmation de ce point de vue a été obtenue par M^elle MARIN [40] qui a montré par l'étude de Cu_2O hydraté à la thermobalance, qu'il n'existe aucun palier correspondant à $Cu(OH)_2$. BEVILLARD [37] pense que les quantités variables d'eau retenue, sont toujours assez faibles quand l'oxyde est séché. Néanmoins, il ne semble pas possible d'éliminer complètement cette eau par chauffage. Une étude faite par M^elle OTT [41], à la thermobalance et par spectroscopie infrarouge, sur la déshydratation thermique de $Cu(OH)_2$ hydraté vert, montre que même à des températures de 500 à 600°C, le produit noir obtenu n'est pas de l'oxyde cuivrique anhydre, mais un hydrate d'oxyde (bande H_2O caractéristique). Il semble donc tout à fait logique de penser par analogie que l'eau d'hydratation de Cu_2O n'est pas totalement éliminable. Ceci a d'ailleurs été vérifié d'une part par l'analyse et d'autre part au terme de la réaction étudiée où l'eau libérée se retrouve condensée avec le gaz carbonique produit.

Nulle trace de cuivre métallique, ni d'oxyde cuivrique n'est décelée sur le diagramme de diffraction X, obtenu par un diffrac-

teur goniométrique à compteur proportionnel. Seules sont mises en évidence les raies de diffraction du Cu_2O. La largeur des raies obtenues indique la présence de très petits cristaux.

La surface spécifique du produit a été mesurée par un procédé volumétrique [42] selon la méthode de B.E.T. [43]. L'isotherme d'adsorption d'azote par l'échantillon est réalisé à la température d'ébullition de l'azote liquide. Le produit n'ayant subi aucun traitement thermique a une surface spécifique de 9,5 m^2/g. Après 7 heures de chauffage sous vide à 200°C, cette surface augmente jusqu'à 13 m^2/g.

ANALYSE DE L'OXYDE CUIVREUX

Le principe général de la plupart des méthodes d'analyse récentes de Cu_2O en présence de Cu et Cu O est fondé sur une dissolution sélective de Cu_2O, permettant ainsi le dosage du pouvoir réducteur du cuivre métallique restant, à partir duquel il est possible de calculer la proportion de cuivre métallique. Ensuite le dosage du pouvoir réducteur total de l'échantillon permet d'atteindre la proportion de Cu_2O. Enfin le dosage du cuivre total soit par électrolyse, soit par oxydation et pesée à l'état de Cu O fournit par différence la teneur en Cu O.

De nombreux chercheurs se sont penchés sur la question:

L'une des premières méthodes consiste à dissoudre directement l'échantillon dans une solution chlorhydrique de chlorure ferrique, puis à doser par $KMnO_4$ titré les ions Fe^{++} provenant du Cu^+ oxydé, ce qui fournit la teneur en Cu^+. Mais le cuivre métallique se dissout aussi et fausse le dosage.

LEBLANC et SACHSE [44] ont essayé de doser Cu^{++} directement par réaction de l'échantillon avec IK en solution chlorhydrique, mais l'iode libéré par Cu^{++} oxyde le cuivre métallique et ne correspond plus à la teneur en Cu^{++}.

La première méthode par dissolution sélective est celle de NISHIDA et HIRABAYASHI [45], qui dosent Cu_2O en présence de Cu et Cu O, par dissolution sélective de celui-ci dans H_2SO_4 (3-6 N) et réaction sur le permanganate.

De leur côté, BONNER et KAURA [46] dosent le cuivre métallique après dissolution sélective des 2 oxydes dans une solution de CNNa mais un peu de cuivre métallique est lui-même dissous.

FITZPATRICK [47] cherche, au contraire, à extraire le cuivre métallique par dissolution à chaud dans une solution sulfurique saturée de sulfate d'argent, les oxydes n'étant pas dissous. Mais Cu_2O est en partie réduit et augmente la quantité du cuivre métallique.

Une méthode d'analyse plus récente (1946) et plus perfectionnée semble être celle de BAKER et GIBBS [48], qui améliorent le procédé de HURTER et CLARK [49] de 1936. Il faut noter que PODCHAÏNOVA [50] a reconsidéré le problème en 1952 mais plus spécialement dans le cas du dosage des oxydes cuivreux et cuivrique ainsi que du cuivre métallique dans les poudres de cuivre.

Cependant dans des travaux récents, ces méthodes de dosage ne sont pas utilisées. CARRIERE et RAYNAUD [38], en 1944, dosent l'oxyde cuivreux selon la méthode de GABRIEL BERTRAND par une solution titrée de permanganate. BEVILLARD [37] en 1950 dose le cuivre total par oxydation et pesée après calcination à l'état de Cu O. Le cuivre cuivreux est caractérisé par la méthode molybdo-manganimétrique de FONTES et THIVOLLE [51]. La teneur en eau est obtenue par différence, mais les résultats sont incertains par suite de la présence de cuivre métallique

METHODE D'ANALYSE DE BAKER et GIBBS [48]

Beaucoup de solvants, sans action sur le cuivre métallique, dissolvent Cu O et Cu_2O. Cependant, lorsque le mélange Cu, Cu_2O, Cu O, contient du cuivre métallique finement divisé, celui-ci est dissous dans la solution saline. En effet les ions Cu^{++} réagissent sur le cuivre pour donner des ions Cu^{+} solubles. Cette réaction lente à basse température peut être évitée par addition d'un agent réducteur qui

détruit tout ion Cu^{++} avant son action sur le cuivre métallique.

HURTER et CLARKE [49] solubilisent Cu_2O dans une solution ammoniacale froide additionnée de sulfate d'hydrazine. Le cuivre insoluble et le Cu O légèrement soluble sont séparés sous atmosphère de gaz carbonique. Le Fe^{++}, issu de $Fe Cl_3$ et libéré par le cuivre métallique est titré par $K_2Cr_2O_7$ en présence de diphénylamine sulfonate de baryum.

BAKER et GIBBS dissolvent sélectivement Cu_2O dans une solution alcoolique, froide, diluée d'HCl en présence de $Sn Cl_2$. Le cuivre métallique est dosé dans le résidu insoluble par dissolution directe dans $Fe Cl_3$, suivie de titration par le sulfate cérique. HCl dilué dissout complètement Cu_2O. La liqueur d'extraction est sans effet sur le cuivre métallique car, en milieu alcoolique, bien que la concentration en H Cl soit faible, l'ionisation est infime. Il y a cependant une attaque faible de Cu O, rendue nécessaire pour détruire la couche superficielle de cet oxyde qui recouvre les grains de Cu_2O, empêchant ainsi leur dissolution. Cette attaque doit être faible car les ions Cu^{++} donneraient avec le cuivre métallique des ions Cu^{+} ce qui fausserait le dosage. L'addition d'un agent réducteur, $Sn Cl_2$, soluble dans la liqueur hydroalcoolique d'extraction, réduit d'autant mieux, à l'état d'oxyde cuivreux, l'oxyde cuivrique dissous, que la température est plus basse et évite ainsi l'attaque du cuivre métallique. La titration par $K_2Cr_2O_7$ des ions Fe^{++}, qui nécessite une grande quantité d'indicateur coloré (diphénylamine sulfonate de Baryum) pour observer aisément le virage, est abandonnée. BAKER et GIBBS emploient l'orthophénanthroline ferreuse qui donne un virage net avec les ions Ce^{4+}. Cet indicateur ne peut être utilisé avec $K_2Cr_2O_7$ dont la couleur masque le virage.

C'est cette méthode rapide et précise qui a été utilisée dans le présent travail.

REACTIFS DU DOSAGE Cu, Cu_2O, Cu O

1- Alcool dénaturé

I litre de C_2H_5OH à 95 % + 5 ml de C_6H_6.

2- Solution d'extraction

40 ml d'HCl (d= 1,19) sont additionnés à 1 litre d'alcool dénaturé. Après mélange vigoureux, 40 g de $Sn\,Cl_2$, $2\,H_2O$ sont ajoutés. Agitation jusqu'à dissolution complète.

3- Solution de chlorure ferrique

150 ml d'HCl et 75 g de $Fe\,Cl_3$, $6\,H_2O$ ou 135 ml de $Fe\,Cl_3$(d=1,26) sont ajoutés à 400 ml d'eau distillée. Après agitation jusqu'à dissolution complète, 5 ml d'H_2O_2 à 130 V sont additionnés. L'eau oxygénée en excès est détruite par ébullition.

4- Solution de sulfate cérique 0,1 N environ

50 g de $Ce(SO_4)_2$ ou de $[Ce(NO_3)_6](NH)_2$ sont dissous dans 40 ml de H_2SO_4 concentré. La liqueur est diluée à 1 litre par de l'eau distillée avec agitation constante. Durée du repos de la solution: 1 mois. Puis filtration éventuelle des matières insolubles en suspension (phosphates cériques). La solution est alors étalonnée.

5- Indicateur coloré

Dissolution dans 100 ml d'eau distillée de 1,5 g d'orthophénanthroline et de 0,7 g de $Fe\,SO_4$, $7H_2O$. La solution rouge vire au bleu pâle en milieu oxydant.

La solution de sulfate ferrique est étalonnée au moyen de sel de Möhr en milieu sulfurique et en présence d'orthophénanthroline ferreuse.

A- DOSAGE DU CUIVRE METALLIQUE DANS L'OXYDULE

Mode opératoire

Un échantillon d'oxydule, dont l'importance dépend du pourcentage en cuivre métallique, est pesé avec précision sur un verre de montre:

1 g pour un pourcentage inférieur à 10 %,
0,15 g pour un pourcentage de 80 %,
et des quantités proportionnelles pour des pourcentages intermédiaires(Ainsi utilise-t-on tout au plus 50 ml de sulfate cérique).

A l'aide d'une spatule, les grains de Cu_2O sont broyés aussi finement que possible et puis introduits dans un erlenmayer de 250 ml contenant 20 ml de perles de verre d'un diamètre de 4 mm [a]

25 ml d'alcool dénaturé sont ajoutés. Le verre de montre et la spatule sont lavés. Une agitation vigoureuse, pendant une minute, disperse le pigment en évitant la formation de grumeaux.

100 ml de la solution d'extraction sont versés ensuite lentement, (2 minutes), en agitant l'erlenmayer. (La solution doit devenir jaune limpide après addition d'environ 85 ml).

L'erlenmayer est alors agité vigoureusement pendant 5 minutes, en introduisant fréquemment de petits morceaux de carboglace, ce qui abaisse la température de la solution vers 0°C [b]. Les grains d'oxydule restant éventuellement sont écrasés avec une baguette de verre.

Le cuivre métallique et l'oxyde cuivrique sont alors filtrés sur un büchner contenant de la laine de verre [c] en continuant l'addition de carboglace à la solution dans le flacon d'extraction pour maintenir la température aussi basse que possible. On en met aussi un peu sur la laine de verre. Le flacon d'extraction et le résidu sont lavés par 150 à 200 ml d'alcool dénaturé en maintenant une atmosphère de CO_2, au moyen de la carboglace. La filtration et le lavage durent 4 minutes.

(a) Ces perles permettent un broyage efficace des grains de Cu_2O

(b) Pendant les 5 minutes de la période d'extraction, 25 à 30 g de carboglace sont utilisés par portions de 5 g. Les premières portions se volatilisent rapidement. En 2 minutes, 15 g de carboglace abaissent la température à 0°C. Les 10 g restant, se volatilisent moins vite et abaissent graduellement la température au voisinage de -10°C. L'introduction de carboglace dans le flacon d'extraction est poursuivie durant la filtration.

(c) BAKER et GIBBS préconisent l'emploi dans le büchner d'un tampon d'amiante fine. L'amiante est lavé à l'alcool dénaturé et comprimé par succion. Si du cuivre passe au travers du tampon (couleur rouge du filtrat), l'analyse est recommencée en employant un tampon plus épais et plus comprimé.
Ici l'amiante a été remplacé par un tampon très épais de laine de verre en plusieurs couches.
A la différence de l'amiante, le virage de l'indicateur coloré est rendu extrêmement net (orange ⟶ vert jaune) et les essais à blanc effectués montrent un comportement absolument neutre de la laine de verre.

Le tampon de laine de verre contenant le résidu est transféré dans le flacon d'extraction et le résidu est dissous par 25 ml de la solution chlorhydrique de chlorure ferrique. L'addition de carboglace y est poursuivie. Durée: 2 minutes.

Le cuivre métallique est alors dissous par chauffage au bain de vapeur, en ajoutant toujours de la carboglace. Durée: 5 minutes.

Après refroidissement 50 ml d'eau distillée sont ajoutés. La liqueur est jaune verte. Après addition de 3 gouttes d'Orthophénanthroline ferreuse, la liqueur devient rouge. Elle est alors dosée par une solution de sulfate cérique 0,1 N environ. Virage net et précis (1 goutte) de l'orange au vert.

La teneur en cuivre métallique est calculée comme suit:

$$Cu^{o} + 2\ Fe^{3+} \longrightarrow 2\ Fe^{2+} + Cu^{2+}$$

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \longrightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

1 ml de $Ce(SO_4)_2$ N/10 correspond à 0,003178 g de Cu^{o}

$$\text{Cu métallique \%} = \frac{\text{nb de g.de Cu par ml de } Ce(SO_4)_2 \text{ x nb ml } Ce(SO_4)_2 \text{ x } 100}{\text{Poids échantillon}}$$

B- DOSAGE DU POUVOIR REDUCTEUR TOTAL(Cu^{o}, Cu^{+}) DANS L'OXYDULE

Mode opératoire

Un échantillon de 0,2 g est pesé avec précision, il est placé dans un erlenmayer de 250 ml, muni d'un bouchon rodé, contenant 20 ml de perles de verre et rempli de gaz carbonique par sublimation de carboglace.

10 ml de solution chlorhydrique de chlorure ferrique sont ajoutés dans l'erlenmayer qui est chauffé au bain de vapeur pendant 15 minutes en maintenant l'atmosphère de CO_2 par addition de carboglace (agitation occasionnelle).

$$2\ Fe^{3+} + Cu^{0} \longrightarrow Cu^{2+} + 2\ Fe^{2+}$$
$$Fe^{3+} + Cu^{+} \longrightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+}$$

L'échantillon dissous est dilué par 50 ml d'eau distillée. Après refroidissement par addition de carboglace, 3 gouttes d'orthophénanthroline ferreuse sont ajoutées. Le dosage se fait à l'aide de la solution de sulfate cérique 0,1 N environ.

1 ml $Ce(SO_4)_2$ N/10 correspond à 0,007157 g de Cu_2O

Le pouvoir réducteur total, attaché exclusivement à Cu_2O, est calculé comme suit:
pouvoir réducteur total % =

$$\frac{\text{nb de g. de } Cu_2O \text{ par ml de } Ce(SO_4)_2 \times \text{nb ml } Ce(SO_4)_2 \times 100}{\text{Poids échantillon}}$$

La teneur en Cu_2O se déduit du pouvoir réducteur total en % et de la teneur en cuivre métallique de la façon suivante:

$Cu_2O\%$ = pouvoir réducteur total % - 2,252 x Cu métallique %

C- DOSAGE PAR ELECTROLYSE DU CUIVRE TOTAL

Le cuivre total est dosé par la méthode usuelle d'électrolyse. Le poids utilisé de l'échantillon d'oxydule est de 0,5 à 0,7 g. L'électrolyte est en solution nitrique et sulfurique. Les électrodes sont en platine et l'anode est rotative. La tension utilisée est de 4 volts. Le cuivre cathodique se dépose en une heure. La cathode tarée est pesée en fin d'opération.

Le cuivre total est calculé comme suit:

$$\text{Cu total électrolytique \%} = \frac{\text{Poids de Cu déposé x 100}}{\text{Poids échantillon}}$$

Le calcul de la teneur en oxyde cuivrique est effectué comme suit. Soit :

a = Cu_2O % x 0,888 = Cu métallique % correspondant à Cu_2O

b = Cu métallique % dans l'oxydule

c = Cu total électrolytique %

c -(a+b) = d = Cu métallique % correspondant à Cu O

et donc

Cu O % = d x 1,252

RESULTAT DES DOSAGES

Cu métallique %	=	0,3
Pouvoir réducteur total %	=	93,5
oxyde cuivrique %	=	92,8
oxyde cuivrique %	=	1,6
eau % = 100-(0,3+92,8+1,6)	=	5,3

Chapitre VIII

ETUDE EXPERIMENTALE D'UNE MESURE CONTINUE D'UN EFFET ISOTOPIQUE

A- MODE OPERATOIRE

DEGAZAGE

L'oxyde cuivreux, disposé dans une nacelle sur une longueur de 7 cm en couche de 2 à 4 mm, est placé à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle dans la zone médiane du four. Conservé sous vide, l'oxyde utilisé, adsorbe une quantité non négligeable de gaz durant les opérations de pesée et d'introduction de l'échantillon dans l'enceinte. Un dégazage préalable est donc indispensable. Les gaz désorbés contiennent une forte proportion,de vapeur d'eau.

Lorsque la température réactionnelle est inférieure à 100°C, l'échantillon est d'abord évacué à température ambiante jusqu'à quelques 10^{-6} mm de mercure. Il est ensuite soumis à un dégazage à une température de 100°C pendant 7 heures. Durant cette opération, l'immersion des pièges P_1 et P_2 dans l'azote liquide évite la pollution de l'oxyde par la vapeur de mercure. Enfin, après avoir isolé l'enceinte réactionnelle, les gaz désorbés, condensés dans P_1 et P_2, sont évacués. La couleur rouge de l'oxyde reste inchangée, cependant il faut noter qu'à des températures de dégazage supérieures à 150°C, cet oxyde noircit.

REACTION

Les robinets R_4 et R_5 isolent l'enceinte réactionnelle sous vide. Le four et l'enceinte de préchauffage sont portés à leur tempé-

rature de fonctionnement. Le réglage de la température du préchauffage a été fait préalablement en fonction de celle du four. Les pièges P_1 et P_2 sont immergés dans le dewar à niveau constant d'oxygène liquide. La pompe de circulation des gaz est mise en marche. La température du laboratoire est maintenue aussi constante que possible au moyen d'un radiateur-ventilateur à thermostat. D'autres ventilateurs permettent un brassage efficace de l'air ambiant. Après équilibre thermique des enceintes thermostatisées, le bruit de fond de la cellule est alors déterminé.

Le gaz radioactif est introduit dans l'appareillage, enceinte réactionnelle non comprise. Sa pression et son taux de radioactivité sont mesurés. L'instant zéro de la réaction est fixé par l'ouverture des robinets R_4 et R_5. La pression et le taux de radioactivité du gaz résiduel, sont alors déterminés le plus souvent possible. En fin de réaction l'appareil est évacué et le bruit de fond mesuré à nouveau. Pendant toute la durée de la réaction, les températures, interne et externe du circuit, sont observées de façon à pouvoir au besoin en limiter les variations.

Si la réaction est suffisamment lente, la pression et le taux de radioactivité initiaux sont notés au début de la réaction. Dans le cas d'une réaction rapide, la détermination de ces deux grandeurs peut se faire en fin de réaction. L'hypothèse est alors faite que les quantités de gaz adsorbé par l'oxyde cuivreux initial et le cuivre réduit final sont sensiblement les mêmes. La pression globale du CO_2 produit et du CO résiduel est mesurée en fin de réaction, lorsque l'oxygène liquide est remplacé par de la carboglace. De cette façon, la vapeur d'eau désorbée en cours de réaction reste toujours condensée. La connaissance du rapport existant, en l'absence de réaction, entre les pressions d'oxyde de carbone refroidi soit à la température de l'oxygène liquide soit à celle de la carboglace, permet un calcul approché de la pression initiale.

B- ETALONNAGE DU GAZ REACTIF-AUTOABSORPTION

Le taux mesuré de la radioactivité d'un gaz n'est jamais

proportionnel à la pression, par suite d'un phénomène d'autoabsorption. La connaissance de ce paramètre en fonction de la pression, permet l'introduction d'un facteur correctif. L'étalonnage du gaz réactif est fait, in situ, en l'absence de réactif solide dans l'enceinte réactionnelle, et dans des conditions aussi proches que possible de celles de la réaction.

La courbe d'étalonnage A (Figures 5 et 6) représentant le taux mesuré de radioactivité du gaz, en fonction de la pression, est obtenue, point par point, soit par croissance, soit par décroissance de la pression. La nécessité d'avoir une bonne précision oblige à choisir pour chaque point une durée de comptage de l'ordre d'une vingtaine de minutes au moins, ce qui se traduit par une erreur statistique relative comprise entre 1/500 et 1/1000 selon la pression. Comme il convient d'attendre la réalisation de l'équilibre thermique dans l'appareillage avant d'effectuer une mesure, l'établissement de chaque point de la courbe A requiert ainsi une cinquantaine de minutes. Une dizaine d'heures est donc nécessaire pour en effectuer son tracé. Enfin le bruit de fond mesuré au début et à la fin de l'étalonnage doit rester identique.

Jusqu'à une pression de l'ordre de quelques centimètres de mercure, l'autoabsorption est considérée comme presque nulle et la tangente B à l'origine de la courbe A est supposée coïncider avec la première partie de cette courbe. A chaque pression, le taux réel de radioactivité en l'absence d'autoabsorption sera représenté par le point correspondant de la droite B. Le rapport entre la radioactivité mesurée (courbe A) et la radioactivité réelle (droite B) fournit la valeur T du coefficient de transmission dû à l'autoabsorption. Le pourcentage de transmission est représenté en fonction de la pression par la courbe C.

Deux séries (1 et 2) d'expériences ont été effectuées dans des conditions expérimentales différentes.

1- <u>L'étalonnage 1</u> a été obtenu, par croissance de la pression, en l'absence de régulation thermique ambiante et en l'absence aussi du

préthermostat de la cellule de comptage. Les mesures faites sont résumées dans le tableau 1.

Dans les colonnes de ce tableau sont portées:

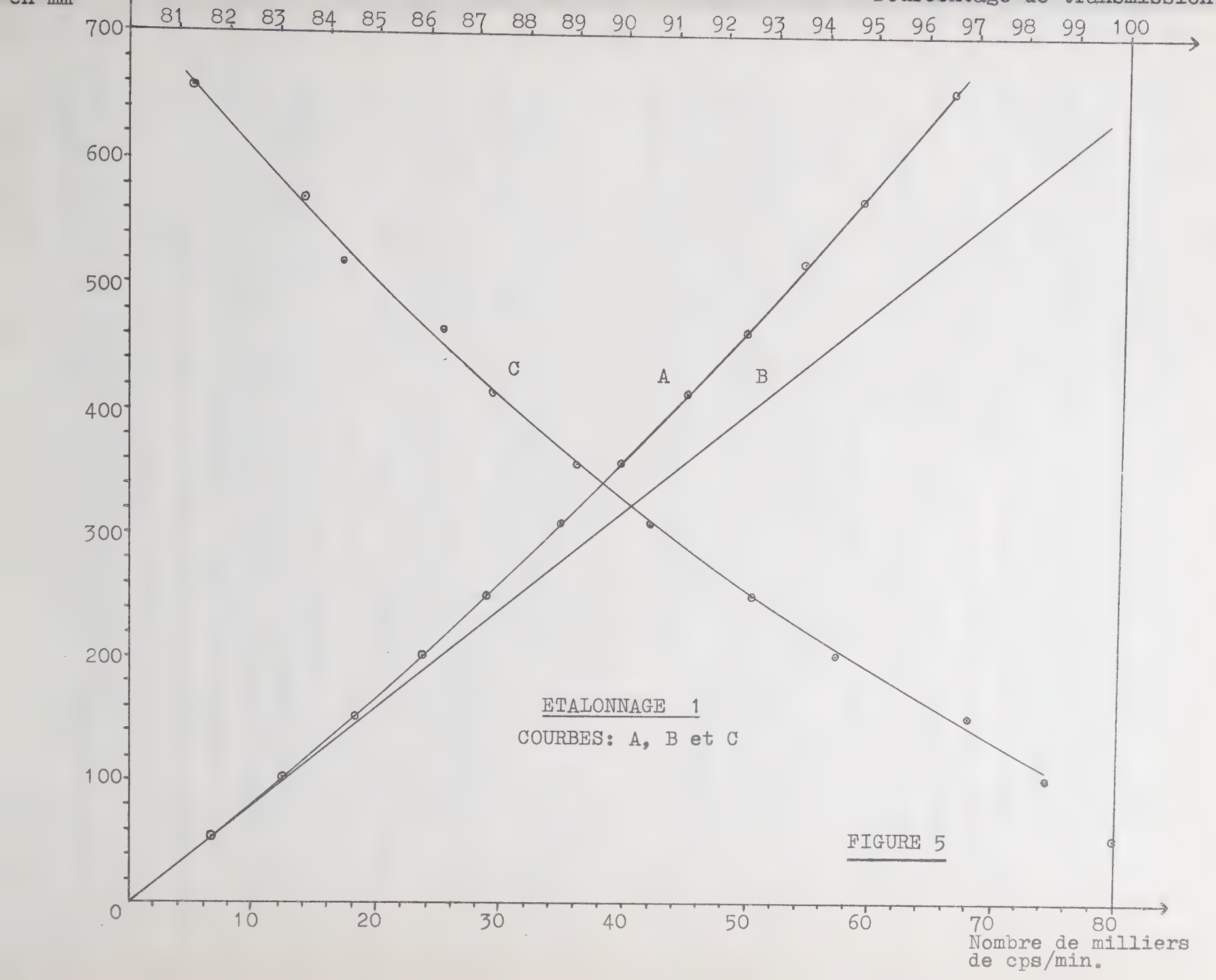
Colonne 1 : numéro d'ordre des points expérimentaux,
" 2 : pression du gaz en mm de mercure à 25,5°C,
" 3 : température interne du circuit à ± 0,1°C,
" 4 : température externe du circuit à ± 0,2°C,
" 5 : taux mesuré de radioactivité en nombre de cps/min., (le bruit de fond de 580 cps/min.est déduit),
" 6 : durée du comptage en minutes,
" 7 : valeur de l'erreur statistique en nombre de cps/min.,
" 8 : taux réel de radioactivité en nombre de cps/min.,
" 9 : pourcentage de transmission soit 100 x T.

Tableau 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
4	54,7	24,8	24,5	6.800	20	20	6.800	100,0
5	102,3	24,9	24,5	12.540	15	30	12.720	98,6
7	152,3	25,0	24,5	18.360	20	30	18.930	97,0
8	201,7	25,0	24,6	23.650	35	25	25.070	94,3
9	250,4	25,0	24,5	28.840	35	30	31.130	92,6
10	308,8	25,0	24,5	34.760	40	30	38.390	90,5
11	358,0	24,9	24,5	39.590	50	30	44.500	89,0
12	413,6	24,8	24,4	44.870	50	30	51.420	87,3
14	463,7	24,6	24,1	49.720	40	35	57.640	86,3
15	518,9	24,6	24,1	54.390	40	40	64.510	84,3
16	568,7	24,5	24,0	59.010	40	40	70.700	83,5
18	654,6	24,5	24,0	66.180	40	40	81.380	81,3

Les courbes A,B et C (figure 5) relatives au tableau 1, en sont déduites de façon suivante :

- Courbe A : abscisse, colonne 5 ; ordonnée, colonne 2
- Droite B : abscisse, colonne 8 ; ordonnée, colonne 2
- Courbe C : abscisse, colonne 9 ; ordonnée, colonne 2



ETALONNAGE 1

COURBES: A, B et C

FIGURE 5

Au cours de cette série d'expériences, il se produit une variation assez sensible des températures interne et externe(colonnes 3 et 4). La présence d'un courant gazeux dans le circuit réactionnel répercute une variation de température ambiante sur la température interne de la cellule, de sorte que le taux de comptage peut être fortement perturbé par une modification de la température ambiante. Les 2 expériences suivantes, effectuées en provoquant une élévation (a) puis un abaissement (b) de température ambiante, sans trop faire varier la pression gazeuse, mettent en évidence ce phénomène.

a: élévation de température

	température interne en °C	température externe en °C	nb.de cps/min.	Pression en mm de Hg
Stade initial	25,0	24,2	68.800	718,5
Stade final	27,3	27,6	62.800	723,0
	$\Delta t = 2,3$	$\Delta t = 3,4$	$\Delta N = 6000$	$\Delta P = 4,5$

b: diminution de température

	température interne en °C	température externe en °C	nb de cps/min.	Pression en mm de Hg
Stade initial	25,3	25,2	66.800	720,0
Stade final	24,1	24,6	69.400	717,5
	$\Delta t = 1,2$	$\Delta t = 0,6$	$\Delta N = 2600$	$\Delta P = 2,5$

La variation de taux de comptage ne peut être reliée que qualitativement à la variation des températures externe et interne du circuit. En effet le taux de comptage ne dépend quantitativement que de la température du gaz à l'intérieur de la cellule de comptage et les variations de cette dernière ne sont pas reliées de façon simple à celles de la température ambiante.

De toute façon,lorsque la température ambiante change,le taux mesuré de comptage varie très fortement en sens inverse. Cette

influence est très grande en comparaison de l'erreur statistique permise, ($\pm$ 120 cps/min. pour une durée de comptage de 5 minutes)

Un changement de température ambiante, une élévation par exemple, se manifeste de 2 façons sur le taux de comptage:

- Du fait de la circulation des gaz, cette élévation provoque un accroissement de température dans la cellule, d'où à pression constante, une diminution du taux de comptage.
- Cette même élévation crée dans le circuit une variation de pression qui amène une augmentation du taux de comptage.

Cependant, le premier effet est de loin le plus important.

Dans les expériences suivantes, afin de remédier à l'influence de la température ambiante, celle-ci est réglée de façon grossière au moyen d'un radiateur-ventilateur à thermostat. De plus, un préthermostat est utilisé en amont de la cellule de comptage, en vue de maintenir aussi constante que possible la température des gaz à l'intérieur de celle-ci.

2- L'étalonnage 2 est donc obtenu dans des conditions thermiques plus stables par croissance (points 39 à 51 du tableau 2 et décroissance de la pression (points 59 à 68 du tableau 2).

Les courbes A, B et C (figure 6) relatives au tableau 2 sont déduites de la même façon que pour le tableau 1.

Une très forte influence de la température est toujours enregistrée. Ainsi que le montre l'examen d'une part du point 51 et d'autre part des points 52 et 53 pour lesquels la régulation de la température ambiante a été supprimée, une diminution de 4°C de la température interne se traduit par une élévation de 5700 cps/min.. Il semble donc que le préthermostat soit insuffisant.

La même remarque s'impose pour les points 36 et 42 effectués à 5 heures d'intervalle.

A la différence des fortes variations provoquées de température ambiante, l'impossibilité, en cours d'étalonnage, de détecter de

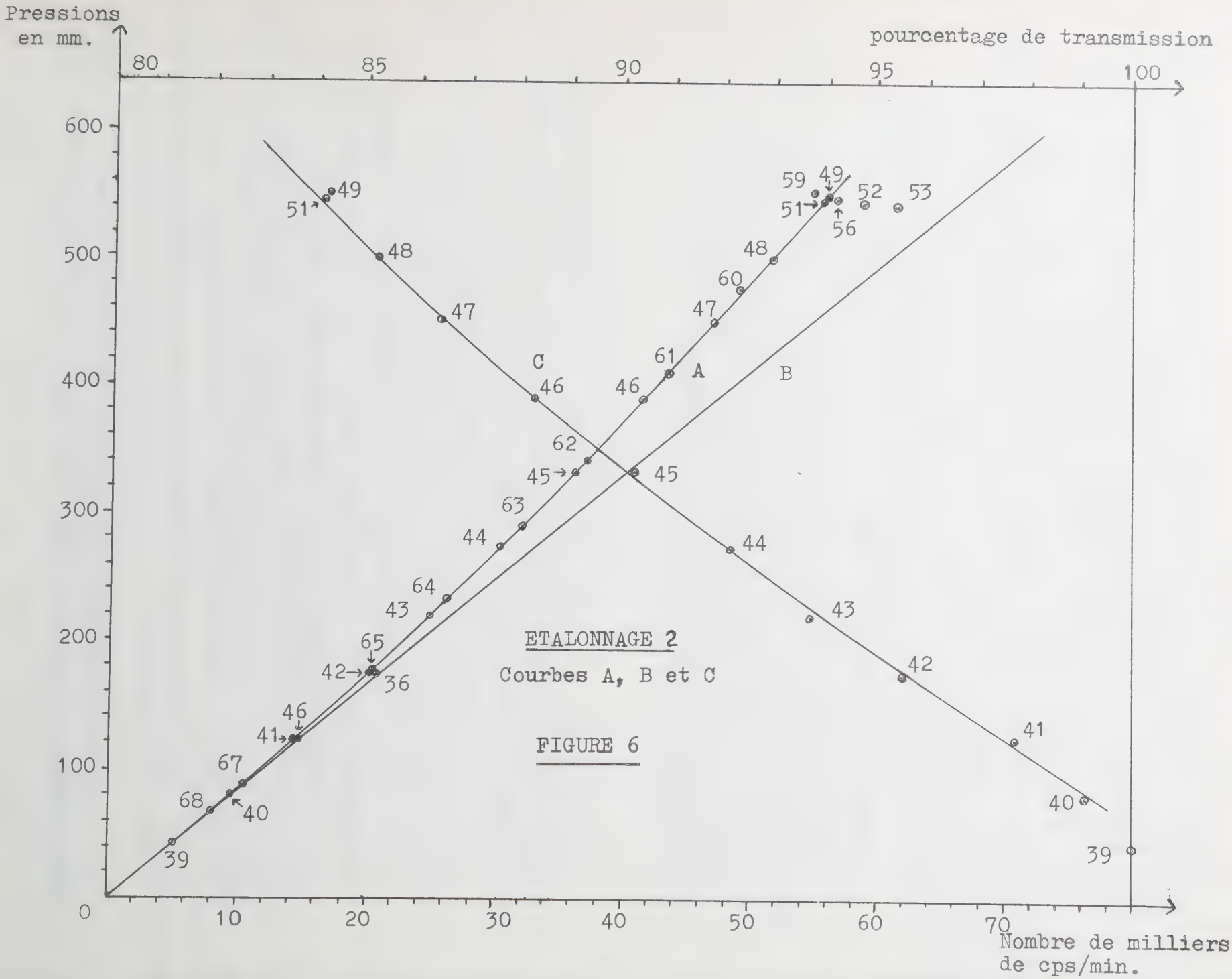

Pressions en mm.
pourcentage de transmission
80
85
90
95
100
600
500
400
300
200
100
0
10
20
30
40
50
60
70
Nombre de milliers de cps/min.
A
B
C
ETALONNAGE 2
Courbes A, B et C

FIGURE 6

Tableau [illegible] (Le bruit de fond était de 470 cps/min.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
39	42,7	25,4	25,5	5.170	20	20	5.170	100,0
40	79,7	25,4	25,6	9.560	15	25	9.650	99,1
41	123,0	25,4	25,5	14.550	20	30	14.890	97,7
42	174,8	25,6	26,0	20.210	20	35	21.160	95,5
36*	175,5	25,1	25,0	20.780	20	35		
43	219,1	25,5	25,6	24.850	15	35	26.530	93,7
44	273,4	25,4	25,5	30.470	20	40	33.100	92,1
45	332,4	25,4	25,4	36.320	20	45	40.250	90,2
46	390,3	25,4	25,3	41.660	20	45	47.260	88,2
47	450,3	25,5	25,5	47.120	20	50	54.520	86,4
48	500,8	25,5	25,4	51.630	20	55	60.640	85,1
49	549,4	25,4	25,4	56.030	25	50	66.520	84,2
51	547,3	25,4	25,7	55.760	25	50	66.270	84,1
52*	544,6	23,0	22,5	58.920	20	55		
53*	543,3	21,4	20,0	61.450	20	60		
56*	547,9	25,4	25,5	56.770	20	55		
59	554,2	25,5	25,8	54.840	15	60		
60	475,0	25,4	25,5	48.940	10	70		
61	409,5	25,4	25,5	43.940	10	70		
62	342,2	25,4	25,4	37.260	10	65		
63	288,9	25,4	25,3	32.090	10	60		
64	231,7	25,4	25,5	26.310	10	55		
65	174,9	25,4	25,6	20.490	10	45		
66	124,4	25,4	25,5	14.720	10	40		
67	87,0	25,4	25,5	10.500	10	35		
68	67,3	25,4	25,5	8.150	10	30		

Les astérisques* signalent les points expérimentaux, constituant des anomalies qui sont examinées ici.

faibles variations de température, explique que dans des conditions de pression et de température presque identiques (points 51 et 56), les taux de comptage observés ne soient pas les mêmes, à l'erreur statistique près. D'autre cas semblables ont été mis en évidence au cours de comptages effectués.

Les étalonnages 1 et 2 ont été faits avec une température d'enceinte réactionnelle égale à 165°C. Ils peuvent cependant être considérés comme valables pour toute autre température. En effet l'enceinte réactionnelle est située très loin en amont de la cellule et en est séparée par les pièges P_1 et P_2.

La courbe C, construite à partir du tableau 2, qui coïncide en partie avec celle du tableau 1, est utilisée ultérieurement pour le calcul de l'effet isotopique. Aucun calcul d'erreur sur les valeurs mesurées des coefficients de transmission n'est effectué. En effet, en dépit de la régulation de température mise en oeuvre, chacune des mesures faites est affectée d'une erreur thermique d'un ordre de grandeur aussi important que celui de l'erreur statistique. Il faut noter néanmoins que le tracé de la courbe C ne s'écarte que de 1 à 2°/$_{oo}$ des points expérimentaux. Toutefois, les points situés sur cette courbe sont affectés d'une erreur moindre que celle caractéristique des points expérimentaux.

L'examen de l'équation reliant l'effet isotopique aux grandeurs expérimentales, montre que les coefficients d'absorption n'interviennent que pour leur valeur relative pour deux pressions données. Il semblerait enfin que l'utilisation de la courbe C soit d'autant meilleure que la gamme de variation de pression du système réactif est plus petite.

C - CALCUL DE L'ERREUR THEORIQUE COMMISE SUR L'EFFET ISOTOPIQUE

L'expression (44) de l'effet isotopique ε en fonction des grandeurs expérimentales :

$$-\varepsilon = \frac{\mathrm{Log}\left(\frac{P^*}{P} \Big/ \frac{P_o^*}{P_o}\right)}{\mathrm{Log}\ \frac{P}{P_o}}$$

donne après transformation

$$1-\varepsilon = F = \frac{\text{Log } A^*}{\text{Log } A} \quad \text{où} \quad A^* = \frac{P^*}{P_o^*} \quad \text{et} \quad A = \frac{P}{P_o}$$

En prenant les dérivées logarithmiques, on obtient:

$$\frac{dF}{F} = \frac{\frac{1}{F}\frac{dA^*}{A^*} - \frac{dA}{A}}{\text{Log } A}$$

En ne considérant que les valeurs absolues des erreurs et en remarquant que F # 1 , l'expression suivante est obtenue

$$\frac{\left|\frac{dF}{F}\right|}{} = \frac{\left|\frac{dA^*}{A^*}\right| + \left|\frac{dA}{A}\right|}{|\text{Log } A|} \qquad (45)$$

où $\left|\frac{dA}{A}\right| = \left|\frac{dP}{P}\right| + \left|\frac{dP_o}{P_o}\right|$ et $\left|\frac{dA^*}{A^*}\right| = \left|\frac{dP^*}{P^*}\right| + \left|\frac{dP_o^*}{P_o^*}\right|$

Les valeurs de P^* et P_o^* sont celles obtenues à partir du nombre de coups mesurés ($P^*_{\text{mes.}}$ et $P^*_{o\ \text{mes.}}$) après correction de l'autoabsorption. Si l'on ne tient pas compte de l'erreur due au facteur correctif d'autoabsorption T, l'erreur sur P^* et P_o^* est uniquement statistique. Dans le cas contraire elle est augmentée d'une erreur sensiblement égale. En effet

$$P^* = \frac{P^*_{\text{mes.}}}{T}$$

or $T = \frac{P^*_{\text{etal.}}}{A}$ où A est une constante et P^*etal. représente le nombre de coups ayant déterminé la valeur T lors de l'étalonnage de l'autoabsorption.

Application

Dans les meilleures conditions possibles, en admettant une erreur négligeable sur l'étalonnage du fait du tracé de la courbe C

et en prenant

$\frac{dA}{A} = \frac{0,5}{1000}$ et $\frac{dA^*}{A^*} = \frac{2}{1000}$ ce qui correspond à des comptages de 10^6 cps l'expression suivante est obtenue:

$$\frac{dF}{F} = \frac{2,5\ 10^{-3}}{\mathrm{Log}(P/P_o)}$$

L'erreur absolue $\Delta\varepsilon$ sur ε est donc:

$$\Delta\varepsilon = \frac{0,25\ 10^{-2}}{\mathrm{Log}(P/P_o)}$$

Le tableau 3, à double entrée, associe la valeur de l'erreur absolue $\Delta\varepsilon$ faite sur l'effet isotopique ε , aux deux coordonnées correspondantes. En ordonnée, se trouve la valeur de la pression initiale en mm de mercure et en abscisse, la valeur de la pression résiduelle en mm de mercure à l'instant t. Dans ce tableau $\Delta\varepsilon$ est multiplié par 10^2. L'effet isotopique ε n'a une valeur que de quelques centièmes, il est donc d'un ordre de grandeur, à peine supérieur à celui de son erreur absolue. Il faut noter que, pour ne pas perturber la circulation gazeuse et donc le régime thermique de l'appareillage, il est nécessaire que la pression résiduelle soit supérieure à 100 mm de mercure.

Tableau 3 : donnant $10^2\Delta\varepsilon$ en fonction de P et P_o

P_o \ P	350	300	250	200	150	100
500	1,6	1,1	0,8	0,6	0,5	0,4
450	2,3	1,4	1,0	0,7	0,5	0,4
400	4,3	2,0	1,3	0,8	0,6	0,4
350		3,7	1,7	1,0	0,7	0,5

Il ressort de l'étude de ce tableau que dans les meilleures conditions, la première partie de la cinétique de la réaction ne peut servir à un calcul quantitatif de l'effet isotopique. Pour un tel calcul il est nécessaire qu'il y ait une importante variation de pression.

D- ETUDE ET CRITIQUE DES RESULTATS

Toutes les expériences effectuées ont apporté des résultats qualitatifs et non quantitatifs du fait de l'incertitude due aux variations thermiques de la cellule de comptage. Dans tous les cas un effet isotopique a été décelé sans pouvoir pour autant le mesurer avec toute la précision statistique requise.

La nécessité d'une variation de pression gazeuse, suffisamment faible pour ne pas influer sur la valeur du taux de radioactivité pendant la durée d'un comptage, oblige à choisir des températures réactionnelles assez basses, de l'ordre de 70 à 90°C. Les cinétiques complètes du phénomène, variation de la pression et de la radioactivité avec le temps sont alors obtenues. Il est cependant difficile de maintenir des conditions thermiques constantes durant tout le cours de ces expériences de longue durée. D'autre part, il n'est pas possible de calculer un effet isotopique, en début de réaction, par suite d'un taux de transformation trop faible. Ainsi, les mesures de radioactivité effectuées en début de réaction n'ont qu'une valeur qualitative.

Si le calcul de la valeur de l'effet isotopique est préféré au tracé d'une cinétique complète, une réaction effectuée à une température beaucoup plus forte, pour laquelle la vitesse initiale est très rapide, permet de s'affranchir de l'étape initiale. Cependant, l'indétermination sur la température réelle de la réaction, du fait de son exothermicité, peut rendre difficile l'étude de la variation de l'effet isotopique en fonction de la température de réaction et la vérification de la loi d'Arrhénius, liant l'effet isotopique à la température.

Seules sont rapportées ici, les expériences les plus proban-

tes obtenues. Une réaction effectuée à 165°C n'a pas permis de suivre la cinétique du taux de radioactivité, cependant le calcul effectué montre l'existence d'un effet isotopique. Par contre, le tracé de la cinétique d'une réaction effectuée à 70°C montre qualitativement et sans conteste cet effet.

Les poids des échantillons d'oxyde, utilisés dans ces expériences, sont de 3 g et les pressions initiales d'oxyde de carbone de l'ordre de 300 à 400 mm de mercure. La température interne est maintenue autant que possible aux environs de 25,5°C.

Le terme employé : taux mesuré de radioactivité représente le nombre de cps/min. effectivement observé, après déduction du bruit de fond. Le taux réel de radioactivité est déterminé à partir de celui-ci, après correction de l'autoabsorption.

REACTION A 165°C

91 % de la réaction ont lieu dans les quinze premières minutes. Ce pourcentage est tel que la variation d'activité en résultant est importante et mesurable. Toutefois, la température de la réaction ne peut être considérée comme égale à 165°C du fait de son exothermicité (ΔH^{o} = - 28 Kc). Le réactif est certainement porté à une température très supérieure. Cette hypothèse, d'ailleurs, est vérifiée par le fait que la même réaction effectuée à 100°C a une vitesse à peu près identique (85 % en 10 minutes). Au cours de cette réaction, la température interne est maintenue à 25,5 $\pm$ 0,2°C et celle externe à 24,8 $\pm$ 0,3°C. Le bruit de fond est d'environ 580 cps/min..

Dans le tableau 4, un calcul de $\varepsilon_{(12)}^{(14)}$ a été entrepris à partir de la moyenne des taux mesurés de radioactivité sur une durée de 25 minutes. L'erreur statistique est alors d'environ 30 cps/min.. Dans les colonnes du tableau 4, sont portés :

Colonne 1 : temps en minutes,
" 2 : Pression P du gaz en mm de mercure à 25,5°C,
" 3 : coefficient de transmission T relatif à la pression P
" 4 : valeur de la moyenne expérimentale du taux mesuré de radioactivité à l'instant t en cps/min. ,

Colonne 5 : valeur du rapport de la pression à l'instant t, à la pression initiale P/P_o ,

" 6 : valeur du rapport $R = \frac{P^*}{P} \Big/ \frac{P_o^*}{P_o}$,

" 7 : valeur de la quantité : $10^2 \varepsilon_{(12)}^{(14)}$

Tableau 4

1	2	3	4	5	6	7
00	392,50	0,882	43.450			
80	179,50	0,954	22.100	0,4573	1,0285	3,6
320	177,65	0,955	21.920	0,4226	1,0293	3,6
420	177,50	0,955	21.860	0,4522	1,0275	3,4
1080	175,00	0,956	21.800	0,4459	1,0381	4,6

Ce calcul montre l'existence d'un net effet isotopique. Toutefois, cette expérience est plus qualitative que quantitative, en raison des erreurs indéterminées qu'entrainent la variation de la température de la cellule et l'exothermicité de la réaction.

REACTION A 70°C

Pendant cette expérience, les températures internes et externes sont maintenues respectivement à 25,5 $\pm$ 0,2°C et 25,3 $\pm$ 0,3°C Le bruit de fond est d'environ 390 cps/min..

La vitesse très lente de la réduction de l'oxyde cuivreux à 70°C permet de suivre la décroissance de la radioactivité pendant une douzaine d'heures environ, de P_o= 333 mm à P_{12}= 242 mm. Au bout de 72 heures, la réaction est loin d'être achevée: P_{72} = 192 mm et la pression finale est déterminée après chauffage à 250°C: P_∞ = 118 mm

La durée de chaque comptage est variable de 1 à 5 minutes selon la vitesse de la réaction. Ainsi, au cours de cette expérience,

la radioactivité du gaz est déterminée environ 400 fois. Dans un intervalle de temps, de 5 à 15 minutes selon la vitesse, la pression moyenne est associée à la moyenne expérimentale du taux mesuré de radioactivité. Dans le tableau 5 sont groupées, en fonction du temps (colonne 1) et de la pression du gaz (colonne 2) les valeurs correspondantes de quelques moyennes expérimentales du taux de radioactivité (colonne 4).

La courbe représentant la variation de la pression en fonction du temps (courbe E, figure 7), obtenue à partir du tableau 5, est du type sigmoïde. Il est facile d'y distinguer 3 périodes:

- une période d'induction, sans réaction apparente,
- une période autocatalytique ou d'accélération se terminant à 13 % environ de la réduction de l'oxyde,
- et enfin une période à vitesse décroissante.

Cinétique de décroissance de la moyenne expérimentale du taux mesuré de radioactivité (Courbe F, (figure 8).

Cette cinétique, qui présente aussi une allure sigmoïde, est obtenue, à partir de valeurs dont quelques unes seulement figurent au tableau 5. Lors de son tracé, il faut tenir compte, pour chaque point expérimental, de l'indétermination sur la valeur de la moyenne du taux de radioactivité. Cette incertitude est égale à la somme de l'erreur statistique de comptage et de celle due à sa durée. Durant les 8 premières heures de réaction, la moyenne expérimentale, pour une durée de 5 minutes, du taux mesuré de radioactivité, passe de sa valeur initiale d'environ 38.000 cps/min. à 31.000 cps/min.. Pendant le même temps, l'indétermination sur le taux de comptage passe de $\pm$ 100 cps/min. à $\pm$ 90 cps/min.. En fin d'expérience, tandis que le taux moyen de radioactivité, pour une durée de 15 minutes est voisin de 30.000 cps/min., l'indétermination est alors d'environ 50 à 60 cps/min..

La réalisation du tracé de la courbe F tient compte du plus grand nombre possible de points représentant le taux moyen de radioactivité. La plupart de ces points devraient se trouver théoriquement à

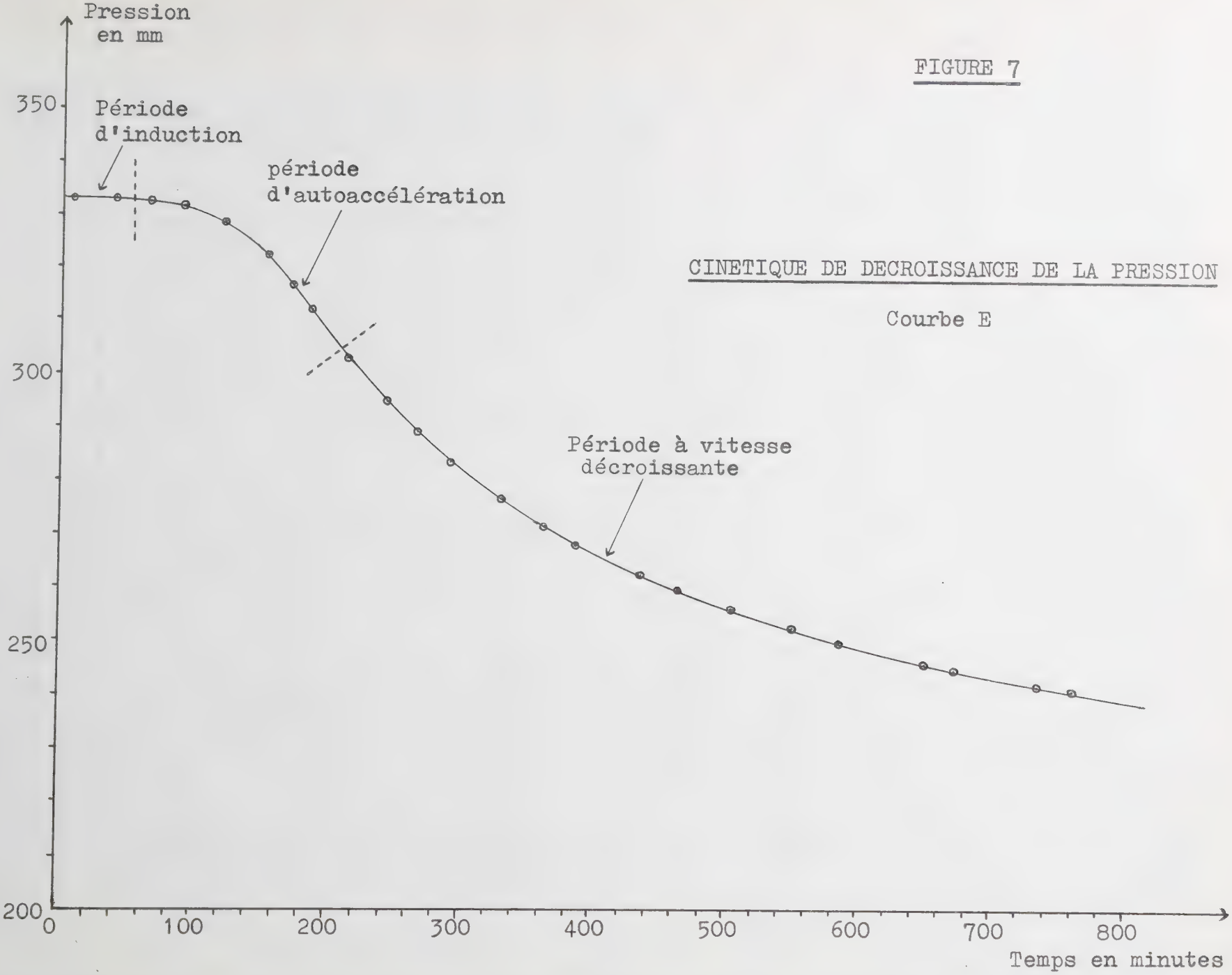
Tableau 5

Temps en minutes	Pression en mm (Hg à 25,5°C)	Coefficient de transmission	Radioactivité en cps/min. (moyenne expérimentale)	$\frac{P}{P_o}$	$R=\frac{P^*}{P}\Big/\frac{P^*_o}{P_o}$	$10^2\,\varepsilon^{(14)}_{(12)}$
1	2	3	4	5	6	7
10	333,00		37.760			
41	332,40		38.210			
65	332,20		37.730			
122	328,80		37.870			
153	322,70		37.040			
173	316,80		36.600			
187	312,10		36.020			
215	302,90		35.400			
244	294,70	0,913	34.230	0,88 498	1,0000	0,0
268	289,10	0,915	33.460	0,86 817	0,99442	-4,0
293	283,40	0,917	33.130	0 85 105	1,0022	1,3
331	276,40	0,920	32.310	0,83 003	0,99882	-0,6
365	271,20	0,921	31.720	0,81 441	0,99827	-0,8
388	267,90	0,922	31.790	0,80 450	1,0117	5,3
437	262,20	0,925	31.300	0,78 739	1,0145	6,0
465	259,45	0,925	30.690	0,77 913	1,0053	2,1
506	255,70	0,927	30.530	0,76 787	1,0123	4,6
551	251,95	0,928	30.010	0,75 661	1,0090	3,2
587	249,65	0,929	29.700	0,74 970	1,0067	2,3
649	245,80	0,930	29.470	0,73 814	1,0135	4,4
673	244,70	0,930	29.330	0,73 483	1,0132	4,3
736	241,50	0,932	28.880	0,72 523	1,0087	2,7
763	240,50	0,932	28.680	0,72 222	1,0057	1,7

FIGURE 7

CINETIQUE DE DECROISSANCE DE LA PRESSION

Courbe E



l'intérieur de la zone d'indétermination, délimitée autour de la courbe tracée. Pratiquement, il est constaté que plusieurs points s'écartent beaucoup de cette zone. Les écarts observés varient de $\pm$ 350 cps/min., en début de réaction, pour une pression correspondante de 330 mm, jusqu'à $\pm$ 200 cps/min., en fin de réaction, pour une pression de 240 mm. De plus, la répartition de ces points autour de la courbe F, affecte une allure sinusoïdale irrégulière. Ces indéterminations pratiques, d'un ordre de grandeur triple de celui théoriquement attendu, sont attribuées aux variations thermiques du gaz dans la cellule. Celles-ci sont elles-mêmes fonction, d'une part des fluctuations de la température ambiante et d'autre part du débit gazeux, comme le montre l'influence de la pression. Il est effectivement possible de comparer les hausses et les baisses instantanées du taux de radioactivité, aux baisses et aux hausses correspondantes de la température interne et externe. Dans la mesure du possible, il en a été tenu compte dans le tracé de la courbe F.

Ainsi, l'erreur due aux fluctuations thermiques se trouve prépondérante et il devient alors difficile avec le système expérimental utilisé, d'améliorer la précision du comptage en diminuant, par exemple, la valeur de l'erreur statistique, par une augmentation de l'activité du gaz.

La valeur initiale du taux de radioactivité a été déterminée de deux façons, avant et pendant la réaction.

- Avant réaction et en absence d'une circulation gazeuse dans la cellule, une durée de comptage de 20 minutes fournit la valeur de 47.790 $\pm$ 60 cps/min., pour une pression de 432,55 mm de mercure. A cette mesure correspondent une pression de 333,00 mm lorsque le gaz est admis dans l'enceinte réactionnelle et une activité de 38.140 $\pm$ 50 cps/min..

-Pendant la réaction et en présence d'une circulation gazeuse, la valeur obtenue de l'activité initiale, en effectuant le meilleur tracé possible de la courbe F correspond à 38.170 cps/min..

L'accord entre ces deux résultats montre que la température moyenne du

courant gazeux dans la cellule est voisine de celle du gaz au repos.

Dans le tableau 6, sont groupées en fonction du temps (colonne 1) et de la pression (colonne 2), les valeurs des taux de radioactivité (colonne 4a) de points appartenant à la courbe cinétique F.

Représentation graphique de l'effet isotopique (figure 8)

Si la réaction envisagée, s'effectuait sans effet isotopique la décroissance du taux mesuré de la radioactivité de sa phase gazeuse pourrait être représentée en fonction du temps par la courbe G.

Cette courbe est calculée à partir de la courbe expérimentale E,(figure 7), qui représente les variations de la pression en fonction du temps. Le calcul fait intervenir pour chaque pression la valeur du coefficient d'autoabsorption. La radioactivité initiale de la courbe F (avec effet isotopique) est évidemment identique à celle de la courbe G (sans effet isotopique).

Quelques valeurs calculées des taux de radioactivité de points appartenant à la courbe G, sont groupées dans le tableau 6 (colonne 4b).

Sur la figure 8, la courbe G calculée se trouve nettement en dessous de la courbe F expérimentale. L'écart progressif entre ces deux courbes montre qualitativement un effet isotopique. En fin d'expérience, cet écart atteint une valeur de 350 à 400 cps/min.

Essais de calcul de l'effet isotopique

En raison du faible taux de transformation et de l'indétermination des erreurs thermiques effectuées, ces calculs ne peuvent avoir qu'une valeur indicatrice.

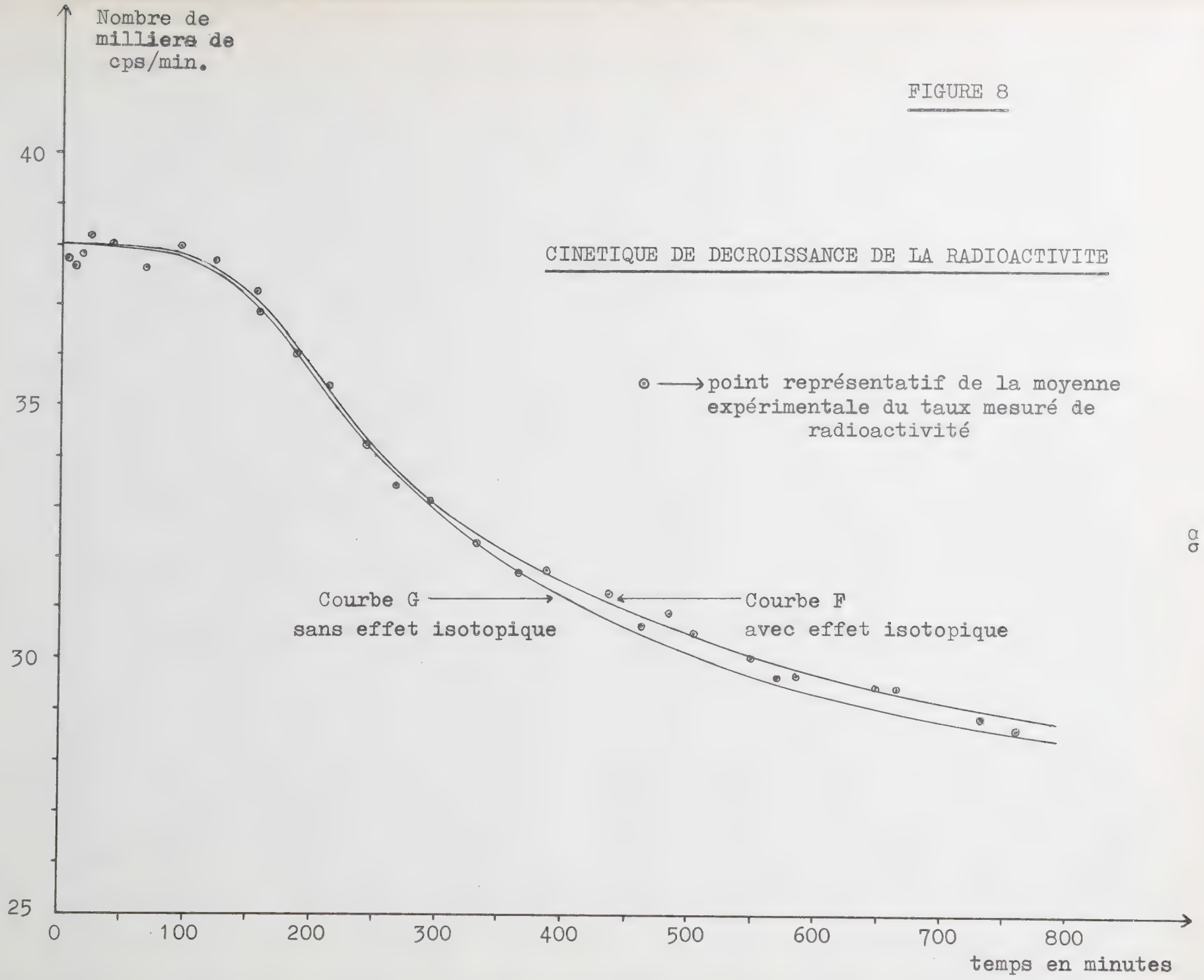
Ils ont été effectués, d'une part sur des valeurs expérimentales de la radioactivité (tableau 5), et d'autre part en se servant du meilleur tracé possible de la courbe F (tableau 6).

Tableau 6

Temps en minutes	Pression en mm (Hg à 25,5°C)	Coefficient de transmission	Radioactivité mesurée en cps/min. déduite de la Courbe F	Radioactivité mesurée en cps/min. calculée pour la Courbe G	$\frac{P}{P_o}$	$R=\frac{P^*}{P} \Big/ \frac{P^*_o}{P_o}$	$10^2 \varepsilon^{(14)}_{(12)}$
1	2	3	4a	4b	5	6	7
00	333,00	0,901	38.170	38.170			
54	332,30	0,901	38.170	38.090			
90	331,60	0,901	38.060	38.000			
122	328,80	0,902	37.750	37.730			
152	323,00	0,904	37.190	37.150			
179	315,00	0,906	36.410	36.300			
214	303,20	0,910	35.260	35.100			
243	295,00	0,913	34.380	34.260	0,88 589	1,0035	2,9
266	289,45	0,915	33.790	33.690	0,86 922	1,0030	2,1
308	280,40	0,918	32.870	32.740	0,84 204	1,0039	2,3
342	274,75	0,920	32.280	32.150	0,82 508	1,0040	2,1
372	270,20	0,921	31.860	31.650	0,81 140	1,0064	3,1
415	264,70	0,923	31.440	31.080	0,79 489	1,0115	5,0
449	260,85	0,925	30.980	30.690	0,78 333	1,0093	3,8
487	257,25	0,926	30.630	30.300	0,77 252	1,0108	4,2
536	253,20	0,927	30.210	29.860	0,76 036	1,0118	4,3
587	249,65	0,929	29.790	29.510	0,74 970	1,0098	3,4
605	248,40	0,929	29.670	29.360	0,74 595	1,0108	3,7
649	245,75	0,930	29.420	29.070	0,73 799	1,0118	3,9
673	244,65	0,930	29.290	28.940	0,73 468	1,0118	3,8
706	242,80	0,931	29.120	28.760	0,72 913	1,0127	4,0
736	241,50	0,932	29.000	28.630	0,72 523	1,0130	4,0
763	240,50	0,932	28.880	28.510	0,72 222	1,0130	4,0

FIGURE 8

CINETIQUE DE DECROISSANCE DE LA RADIOACTIVITE



Le calcul du tableau 5 se rapporte aux valeurs des moyennes expérimentales du taux mesuré de radioactivité. Leurs points représentatifs sont dispersés tout autour de la courbe F de décroissance de la radioactivité. Il en résulte que les valeurs trouvées de $\varepsilon^{(14)}_{(12)}$ sont elles-mêmes très dispersées. Parfois même l'effet isotopique devient inverse (valeurs négatives de $\varepsilon^{(14)}_{(12)}$)

Le calcul du tableau 6 se rapporte aux valeurs du taux de radioactivité de points situés sur la courbe F. Les valeurs calculées de $\varepsilon^{(14)}_{(12)}$ sont alors beaucoup moins dispersées.

CONCLUSION

L'examen de l'expression (44) reliant la valeur de l'effet isotopique ε aux grandeurs expérimentales accessibles suggère l'emploi de méthodes très précises d'analyse, à des taux réactionnels déjà assez élevés. La première partie d'une cinétique de décroissance de radioactivité ne peut donc avoir qu'un intérêt qualitatif. Pour des taux réactionnels élevés, deux méthodes d'analyse radioactive peuvent être employées. L'une, discontinue, opère sur des gaz au repos, l'autre, continue, procède sur un courant gazeux.

La méthode discontinue d'analyse radioactive est la plus communément employée et de loin la plus précise, mais elle nécessite l'interruption de la réaction. Les activités du gaz initial et du gaz résiduel sont déterminées, l'une après l'autre, dans un intervalle de temps assez court et dans les mêmes conditions de pression et de température. La rapidité de la méthode élimine les éventuelles variations des caractéristiques électroniques de l'unité de comptage. De plus, aucune correction d'autoabsorption n'est nécessaire et la précision de l'analyse ne dépend plus que du choix de l'activité initiale du gaz et de la durée du comptage.

La méthode continue d'analyse radioactive, dont l'emploi a été introduit dans ce travail, est certainement moins précise. A la différence de la précédente, d'éventuelles variations des caractéristiques électroniques sont possibles. De plus, du fait de la durée limitée des comptages, les activités utilisées doivent être plus importantes. Enfin, il est nécessaire d'introduire un facteur correctif d'autoabsorption.

Toutefois le présent travail a mis en évidence que la difficulté principale de la mise en oeuvre de cette méthode provenait des fluctuations thermiques du courant gazeux, au sein de la cellule de comptage. En dépit de l'effort particulier, apporté à la recherche

d'une solution satisfaisante, il n'a pas été possible, au cours de cette étude, d'éliminer cette difficulté.

Ainsi, seul, un effet isotopique qualitatif a pu être mis en évidence, dans la réaction de réduction de l'oxyde cuivreux par l'oxyde de carbone contenant le carbone 14. Une mesure quantitative de cet effet ne peut être envisagée dans les conditions expérimentales actuelles.

Cependant, la prise en considération des suggestions suivantes peut permettre de réduire très fortement les fluctuations thermiques et d'atteindre alors la valeur quantitative de l'effet isotopique :

1. utilisation en amont de la cellule de comptage d'un prétherMostat de très grand volume et aussi efficace que possible,
2. nécessité de la plus grande distance possible entre la cellule de comptage et les pièges de condensation,
3. alimentation continue et automatique des dewars des pièges de condensation,
4. isolement, au besoin dans une enceinte thermostatisée, de la partie de l'appareillage soumise à la température ambiante.

Au cours de ce travail, il a été procédé à l'élaboration d'une nouvelle cellule de comptage par scintillation. Cette cellule permet la détection et la mesure directe d'un rayonnement de faible énergie au sein d'un gaz radioactif. La fenêtre de la chambre de comptage est constituée par une rondelle de scintillateur plastique, efficacement protégée par une membrane de mica contre l'adsorption des gaz radioactifs. Bien que les dimensions de la fenêtre de la cellule puissent être relativement grandes, il est possible, sans inconvénients, d'effectuer à l'intérieur de celle-ci un vide de 10^{-6} mm de mercure. L'utilisation de cette cellule en régime statique est parfaitement indiquée, toutefois son emploi en régime dynamique doit faire l'objet de multiples précautions.

BIBLIOGRAPHIE

1 - J. BIGELEISEN, M. WOLFSBERG, Chapter II, "Theoritical and Experimental Aspects of Isotopes Effects in Chemical Kinetics", in I. PRIGOGINE (ed), "Advances in Chemical Physics", vol.I, Interscience Publishers, Inc., N.Y., (1958), page 15.
1 a: page 23, 1 b : page 25, 1 c : page 38.

2 - S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER, H. EYRING, "The theory of Rate Processes", Mc Graw-Hill Book Company, Inc., N.Y., (1941).

3 - E.P. WIGNER, Z. Physik.Chem., B 19 , 203, (1932).

4 - S.D. BENSON, "The Foundations of Chemical Kinetics", Mc Graw-Hill series in advanced chemistry, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., N.Y., (1960). Note de la page 248.

5 - L. MELANDER, "Isotope Effects on Reaction Rates", The Ronald press Company, N.Y., (1960).
5a: page 11, 5b: pages 10-13, 5c: page 38, 5d: pages 16-40, 5e: pages 21-35, 5f: page 17 .

6 - O. REDLICH, Z. Physik. Chem., B 28, 5, 371, (1935).

7 - J. BIGELEISEN, M.G. MAYER, J.Chem.Phys., 15, 5, 261, (1947).

8 - J. BIGELEISEN, J. Chem. Phys., 17, 8, 675, (1949).

9 - N.B. SLATER, Proc. Roy. Soc. London, 194 A, 112, (1948).

10 - M. WOLFSBERG, J. Chem. Phys., 33, 1, 21 (1960).

11 - J. BIGELEISEN, M. WOLFSBERG, J.Chem.Phys., 21, 11, 1972, (1953); errata: J.Chem.Phys., 22, 1264, (1954).

12 - J. BIGELEISEN, J.Chem.Phys., 17, 345, (1949).

13 - J. BIGELEISEN, J.Phys.Chem., 56, 823, (1952).

14 - G. HERTZBERG, "Molecular Spectra and Molecular Structure, I, Spectra of diatomic molecules", D.Van Nostrand Company, Inc., N.Y., (1945), page 141.

15 - G. HERTZBERG, "Molecular Spectra and Molecular Structure, II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D.Van Nostrand Company, Inc., N.Y.(1945); a, pages 229-230; b, page: 231.

16 - J. BIGELEISEN, J. Chem.Phys., 23, 12, 2264, (1955).

id. , J. Chem.Phys., 28, 4 , 694 , (1958).

id. , J. Chem.Phys., 29, 237, (1958): Errata.

17 - J. DECIUS, E. WILSON, J.Chem.Phys., 19, 11, 1409, (1951).

18 - P.H. EMMETT, "Catalysis, volume II, Fundamental principle", page 309, Reinhold publ.Corp., N.Y., (1955).

19 - T.L. HILL, J.Chem.Phys., 14, 7, 441, (1946).

20 - T.L. HILL, J.Chem.Phys., 16, 3, 181, (1948).

21 - EISCHENS,FRANCIS,PLISKIN, J.Phys.Chem., 60, 194, (1956).

22 - M.SENEGACNICK, Thèse: série A, n° 3046, PARIS, (1957).

23 - S. GLASSTONE, "Theoritical Chemistry", D.Van Nostrand Co, N.Y., (1944), page: 387.

24 - J. BIGELEISEN, Science, 110, 14, (1949).

25 - R.D. BERNSTEIN, J.Phys.Chem., 56, 893, (1952).

26 - A.M. DOWNES,G.M. HARRIS, J.Chem.Phys.,20, 196, (1952).

27 - RICHARDSON,JEFFES, J.Iron Steel Inst., 160, 261, (1948).

28 - E.P. TATIEVSKAYA,M.G. YOURAVLEVA,G.I. CHUFAROV, Izv.Akad.Nauk. U.R.S.S.(Section des Sciences Techniques), n°8, 1235,(1949)

29 - B. DELMON, Bull.Soc.Chim.Fr., 28, 3, 590, (1961).

id. , Thèse "Recherche des principes fondamentaux de la cinétique hétérogène", Université de Louvain, (1959).

30 - V.A. SHUSHUNOV,B.Ia.ANDREEV, Dokl.Akad.Nauk.U.R.S.S.(Section Chimie-Physique), 121, 4, 689, (1958).

31 - I.S. BOYCE,J.F. CAMERON,K.J. TAYLOR, Intern.J.Appl.Rad.Isotopes. G.B., 9, 1/4, 122, (1960).

32 - J. RAVOIRE, Thèse, N°162, Université de Lyon, (1958).

33 - F.E. BROWN, R.E. MENZEL,M.M. STEWART,P.A. LEFRANCOIS, J.Am.Chem. Soc., 72, 5602, (1950).

34 - MÖSER, Z.anorg.u.allg.Chem., 105, 112, (1919).

35 - F. GEGHARDT,R.KÖHLER,E. KÖRNER, Kolloïd Z., 63, 257, (1933).

36 - M. STAUMANIS,A. CIRULIS, Z.anorg.u.allg.Chem., 224, 107, (1935).

37 - P. BEVILLARD, Bull.Soc.Chim.Fr., 17, 561, (1950).

38 - E. CARRIERE,A. RAYNAUD, Bull.Soc.Chim.Fr., 10, 428, (1943).
id. , 11, 331, (1944).
id. , 12, 920, (1945).

39 - GRÖGER, Z.anorg.u.allg.Chem., 28, 154, (1901).

40 - M^elle MARIN, Dipl.Et.Sup. Sorbonne, Paris, (Nov.1948).

41 - M^elle OTT, C.R. 236 , 2224, (1953).
id. 238, 1111, (1954).

42 - K.A. KRIEGER, Ind.Eng.Chem.,Anal.Ed., 16, 398, (1946).

43 - S. BRUNAUER,PH. EMMETT,E. TELLER,J.Am.Chem.Soc., 60,309, (1938).

44 - M. LEBLANC,H. SACHSE, Ann.Physik, 11, 727, (1931).

45 - NISHIDA,HIRABAYASHI, J.Chem.Ind.Japan, 26, 1123, (1923)

46 - W.D. BONNER,B.D. KAURA, Ind.Eng.Chem., 19, 1288, (1927)

47 - W.W. SCOTT, "Standard Methods of Analysis", 4th ed., page 208, N.Y., D.Van Nostrand Co,(1927), et 5th ed.,page 394, (1939).

48 - I. BAKER,R.S. GIBBS, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed., 18, 124, (1946).

id. , 15, 505, (1943).

49 - L.C. HURTER,A.R. CLARK, Ind.Eng.Chem., 8, 380, (1936).

50 - V.N. PODTCHAÏNOVA, J.Analit.Khim., 7, n°5, 305, (1952).

51 - DENIGES,CHELLE et LABAT, "Précis de Chimie Analytique", (1931).

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

REACTIONS D'ECHANGE ISOTOPIQUE, HYDROGENE, DEUTERIUM,
DANS LES COMPOSES AROMATIQUES .

Vu:
Les Membres du Jury

MM. M. PRETTRE
J. MERLIN
S. TEICHNER

Vu et approuvé:
P/le Doyen de la Faculté des Sciences,
l'Assesseur:

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :
Lyon, le 19 Juin 1961
Le Recteur ,
Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS